



Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement / biocomposites

Haroutioun Askanian

► To cite this version:

Haroutioun Askanian. Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement / biocomposites. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2011. Français. NNT : 2011CLF22115 . tel-00661106

HAL Id: tel-00661106

<https://theses.hal.science/tel-00661106>

Submitted on 18 Jan 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D.U. 2115

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°668**

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie-Physique

Par **Haroutioun ASKANIAN**

Master 2 Chimie : Élaboration, Caractérisation et Durabilité des Matériaux

**ETUDE DE LA DURABILITE DE MATERIAUX RESPECTUEUX
DE L'ENVIRONNEMENT/BIOCOMPOSITES**

Soutenue publiquement le 05/04/2011, devant la commission d'examen :

Président :	BEAKOU Alexis	Professeur, Clermont-Ferrand
Rapporteurs :	GONDARD Christian MASSARDIER-NAGEOTTE Valérie	Professeur, Alençon Maître de Conférences (HDR), Lyon
Examineurs :	COMMEREUC Sophie GUYONNET René Libé Nadège	Professeur, Clermont-Ferrand Directeur de Recherche, Saint-Étienne Ingénieur de Recherche, Riom

À la mémoire de ma mère

Remerciements

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand (UMR CNRS 6505), dirigé par Madame Claire Richard, Directrice de recherche au CNRS. Je tiens à la remercier pour la confiance qu'elle m'a accordée en m'accueillant au laboratoire.

Je tiens à remercier Madame le professeur Sophie Commereuc pour avoir assuré avec intérêt la direction scientifique de cette thèse. Qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude pour son aide précieuse, ainsi que pour la qualité de la formation qu'elle m'a permis d'acquérir.

J'associe à ces remerciements Monsieur Vincent Verney, chargé de recherche au CNRS pour avoir encadré l'ensemble de ce travail. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance pour l'écoute et la disponibilité dont il a toujours su faire preuve.

Je remercie Madame Valérie Massardier-Nageotte et Monsieur le professeur Christian Gondard, de m'avoir fait l'honneur d'en être les rapporteurs auprès de l'université, ainsi que Madame Nadège Libé et Messieurs le professeur Alexis Beaku et le professeur René Guyonnet, qui ont accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Cécile Esparcieux, technicienne à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand (ENSCCF) pour son aide et également pour sa patience et sa gentillesse.

Je remercie également l'équipe du Professeur Corrado Berti de l'Université de Bologne pour l'ensemble de copolyesters synthétisés dans leur laboratoire, et qu'ils m'ont aimablement fournis.

Je souhaiterais exprimer toute ma sympathie à l'ensemble des membres du laboratoire, des étudiants et des stagiaires, pour leur jovialité et les bons moments passés. J'éviterai de citer les noms pour m'échapper de l'ordre de citation ainsi que au cas où j'oublierai quelqu'un, ça sera une faute non pardonnable.

Enfin, et surtout, je formulerai un remerciement tout particulier à mon père Vahram, pour son soutien sans limite moral et financier, à ma sœur Mayda et mon frère Hovig, sans qui je n'aurai jamais parcouru tout ce chemin. Ce travail est dédié à eux, avec toute mon affection et mon éternelle reconnaissance.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I.A. LES MATERIAUX POLYMERES BIODEGRADABLES.....	9
I.A.1. <i>Polymères biodégradable : Une alternative écologique</i>	9
I.A.2. <i>Mécanismes de biodégradation</i>	11
• Première étape (détérioration du polymère, biofragmentation)	11
• Seconde étape (bioassimilation, minéralisation)	11
I.A.3. <i>Paramètres intervenant dans la biodégradation</i>	12
I.A.3.1. Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation.....	12
I.A.3.2. Paramètres microbiologiques du milieu de dégradation.....	12
I.A.3.3. Structure et propriétés des polymères.....	13
I.A.3.4. Conditions de transformation et additifs incorporés dans le polymère	13
I.A.4. <i>Les grandes classes de matériaux polymères biodégradables</i>	13
I.A.4.1. Polymères issus de la pétrochimie	13
I.A.4.2. Polymères issus d'agro-ressources	14
I.A.4.3. Polymères issus d'origine microbienne.....	14
I.A.4.4. Polymères issus des biotechnologies	14
I.B. ECOFLEX® : COPOLYESTER ALIPHATIQUE AROMATIQUE.....	15
I.B.1. <i>Synthèse</i>	15
Structure de l'Ecoflex®.....	16
I.B.2. <i>Propriétés physiques et thermiques de l'Ecoflex®</i>	16
I.B.3. <i>Dégradation</i>	17
I.B.3.1. Biodégradation.....	17
I.B.3.2. Photodégradation	18
I.B.4. <i>Applications</i>	18
I.C. PLA.....	18
I.C.1. <i>Synthèse</i>	19
Acide lactique	19
Polymérisation (synthèse).....	20
I.C.2. <i>Propriétés physiques et thermiques de PLA</i>	22
I.C.3. <i>Dégradation</i>	23
I.C.3.1. Biodégradation.....	23
I.C.3.2. Photodégradation	23
I.C.4. <i>Applications</i>	23
I.D. ECOVIO : MELANGE PLA/PBAT	24
I.E. L'AMIDON.....	24
I.E.1. <i>La structure de l'amidon natif</i>	25
I.E.1.1. L'amylose.....	25
I.E.1.2. L'amylopectine	25
I.E.2. <i>Structure des granules d'amidon</i>	26
I.E.3. <i>Propriétés mécaniques</i>	27
I.E.4. <i>L'amidon thermoplastique</i>	27
I.E.4.1. Les agents plastifiants	28
I.E.4.1.1. Rôle et influence.....	28
I.E.4.1.2 Les plastifiants utilisés	29
L'eau.....	29
Le glycérol	29
I.E.4.2. L'extrusion.....	30
I.E.5. <i>Modification structurale de l'amidon thermoplastique</i>	30
I.E.5.1. En présence d'eau, avec chauffage	30
• La gélatinisation	30
• La rétrogradation.....	31
I.E.5.2. Lors de sa transformation	31
° La dextrinisation de l'amidon.....	31
° Influence des paramètres d'extrusion	32
I.E.6. <i>Propriétés physiques et thermiques de l'amidon plastifiée</i>	32
I.E.7. <i>Dégradation</i>	32

I.E.7.1. Biodégradation	32
I.E.7.2. Photodégradation	33
I.E.8. Applications.....	33
I.F. LES MELANGES POLYMERES BIODEGRADABLES A BASE D'AMIDON PLASTIFIE.....	33
I.F.1. Mélanges amidon plastifié/PLA	34
I.F.2. Mélanges amidon plastifié/Ecoflex	35
I.G. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	36
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE.....	40
II.A. MATERIAUX UTILISES	43
II.A.1. Commerciaux.....	43
II.A.2. Synthétisés en laboratoire.....	44
II.A.2.1. Homopolymère aliphatique (4-12)	44
II.A.2.2. Homopolymères cyclique (PBCHD)	44
II.A.2.3. Copolymère cyclique ((4-12)/PBCHD-30/70)	45
II.A.2.4. Copolymère aliphatique-aromatique ((4-12)/PBT-30/70)	45
II.B. PREPARATION DES ECHANTILLONS, MISE EN OEUVRE	46
II.C. DISPOSITIFS DE PHOTOVIEILLISSEMENT.....	46
II.C.1. Enceinte de photovieillissement accéléré.....	46
II.C.2. Photovieillissement en conditions naturelles.....	47
II.D. TECHNIQUES ANALYTIQUES.....	47
II.D.1. Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	47
II.D.2. Suivi de l'évolution moléculaire par Rhéologie à l'état fondu.....	49
II.D.2.1. Généralité sur la rhéologie	49
II.D.2.2. Description de l'appareil.....	51
II.D.2.3. Traitement des résultats	52
II.D.2.3.1. Diagramme de Cole-Cole	53
II.D.2.3.2. Identification du point de gel	55
II.D.3. Détermination du caractère hydrophile/Mouillabilité : Goniométrie	55
II.D.4. La résonance paramagnétique électronique.....	56
II.D.5. La chromatographie Liquide Haute Pression (HPLC).....	59
II.D.6. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	60
II.D.7. Détection du PLA par polarimétrie.....	60
II.D.7.1. Principe de la méthode	61
II.D.7.2. Loi de Biot	61
II.E. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	62
CHAPITRE III : PHOTODURABILITE DE MATRICES (CO)POLYESTERS (POTENTIELLEMENT) BIODEGRADABLES.....	65
III.A. INTRODUCTION.....	67
III.B. PHOTOVIEILLISSEMENT DU PLA	68
III.B.1. Photovieillissement accéléré en SEPAP 14-24	68
III.B.2. Photovieillissement naturel	70
III.B.3. Suivi du vieillissement par RPE.....	70
III.C. PHOTOVIEILLISSEMENT DE L'ECOFLEX®.....	72
III.C.1. Photovieillissement accéléré en SEPAP 14-24	72
III.C.2. Photovieillissement naturel	72
III.C.3. Caractère hydrophile	74
III.D. PHOTOVIEILLISSEMENT DE COPOLYESTERS ALIPHATIQUES-AROMATIQUES (DE STRUCTURE CHIMIQUE SIMILAIRE A CELLE DE L'ECOFLEX®)	75
III.D.1. (4-12)/PBT-30/70.....	75
III.D.1.1. Photovieillissement accéléré en SEPAP 14-24	75
III.D.1.2. Photovieillissement naturel	76
III.D.1.3. Caractère hydrophile	76
III.D.2. Enpol G8060®.....	77
III.D.3. Conclusion	77
III.E. PHOTO-DURABILITE DE (CO)POLYESTERS POTENTIELLEMENT BIODEGRADABLES	78
III.E.1. About Durability of Biodegradable Polymers: Structure/Degradability Relationships. Commereuc, S.; Askanian, H.; Verney, V.; Celli, A.; Marchese, P., Macromolecular Symposia 2010, 296, (1), 378-387.	79
III.E.2. Photoageing of biodegradable (co)polyesters. Commereuc, S.; Askanian, H.; Verney, V.; Celli, A.; Marchese, P., (Soumise au journal Polymer Degradation and Stability).....	79

III.E.3. Conclusion	101
III.F. CONCLUSION SUR L'ETUDE DE LA PHOTODURABILITE DE DIFFERENTES MATRICES (CO) POLYESTERS	102
III.G. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	104
CHAPITRE IV : DEFORMULATION DES BIOCOMPOUNDS	105
IV.A. INTRODUCTION	107
IV.B. ECO-MATERIAUX	108
IV.C. PRESENTATION DE LA DEMARCHE	108
IV.C.1. Extraction du plastifiant	110
IV.C.2. Séparation des phases amyliacée et thermoplastique par solubilisation de la phase thermoplastique	110
IV.C.3. Résultats et conclusion	111
IV.D. DETERMINATION QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DU PLASTIFIANT	112
IV.D.1. Conditions d'analyse en HPLC	112
IV.D.2. Analyse de films industriels	114
IV.E. DETERMINATION QUALITATIVE DE LA PHASE THERMOPLASTIQUE	116
IV.E.1. Analyse DSC	116
Conclusion.....	118
IV.E.2. Détection du PLA par polarimétrie	118
Protocole :.....	118
Résultats :.....	119
IV.F. DETERMINATION QUANTITATIVE DE LA FORMULATION DES FILMS EN UNE SEULE ETAPE PAR ANALYSE ATG	119
Protocole :.....	120
Résultats :.....	121
Discussion.....	123
IV.G. EVOLUTION DE LA FORMULATION EN COURS DE PHOTOVIEILLISSEMENT	124
IV.H. CONCLUSION	125
IV.I. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	127
CHAPITRE V : CARACTERISATION ET ETUDE DU PHOTOVIEILLISSEMENT DE BIOCOMPOSITES POUR APPLICATION FILMS DE PAILLAGE AGRICOLE	129
V.A. INTRODUCTION	131
V.B. ECO-MATERIAUX	132
V.C. CARACTERISATION INITIALE DES BIOCOMPOSITES	132
V.C.1. Détermination de la composition des biocomposites	132
V.C.1.1. Extraction et dosage du plastifiant.....	132
V.C.1.2. Quantification des constituants des biocomposites par analyse ATG.....	133
V.C.2. Détermination du comportement rhéologique	133
V.C.2.1. Les granulés.....	133
V.C.2.2. Comparaison Films-Granulés.....	135
V.D. ÉTUDE DE PHOTOVIEILLISSEMENT	138
V.D.1. Photovieillissement accéléré	138
V.D.1.1. Evolution de la structure chimique.....	138
V.D.1.2. Evolution de la structure moléculaire.....	139
V.D.2. Photovieillissement en conditions naturelles	144
V.E. CONCLUSION	148
V.F. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	150
CONCLUSION GENERALE	151
LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX	157
LISTE DES FIGURES.....	159
LISTE DES TABLEAUX.....	163

Introduction Générale

Durant les 30 dernières années la consommation et la croissance des polymères d'origine fossile (issu de la pétrochimie) ne cesse d'augmenter fortement. Ces matériaux sont maintenant incontournables dans la vie quotidienne, mais constituent cependant un problème pour l'environnement, sachant que leur durée de vie est supérieure à 400 ans. Par ailleurs, la baisse des réserves en énergie fossile, le renchérissement consécutif de la baisse des réserves en pétrole, les difficultés à recycler nos déchets et la nécessité de valoriser les sous-produits agricoles donnent un intérêt fort au marché des matériaux respectueux de l'environnement. Ceux-ci ne cessent de se développer, en particulier les polymères et composites biodégradables, que ce soit ceux issus des ressources végétales ou ceux issus des ressources fossiles.

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes en début de cycle. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in situ. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre.

Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. L'amidon est mis en oeuvre en présence de plastifiants (glycérol et eau) et sous cisaillement mécanique important. Cependant, à cause de sa sensibilité accrue à l'humidité, les propriétés thermo-mécaniques du matériau résultant, l'amidon thermoplastique, est médiocre. Pour pallier ce problème, une des stratégies consiste à mélanger, à l'état fondu, l'amidon avec des polymères hydrophobes et biodégradables, de telle façon que le mélange résultant soit respectueux de l'environnement. Les nombreux produits proposés sont généralement composés de mélanges d'amidon et de copolyester aliphatique-aromatique biodégradable par exemple le poly(butylène-adipate)-co-(butylène-téréphtalate) (Ecoflex® de BASF)

présentant des propriétés thermo-mécaniques intéressantes. Cependant, étant donné le caractère hydrophile de l'amidon et hydrophobe de la matrice, il convient d'améliorer l'adhésion interfaciale entre les deux composants du mélange, en vue d'atteindre des propriétés mécaniques acceptables. De plus, le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures.

Hormis le secteur de l'agriculture, les polymères biodégradables pénètrent aussi avec succès certains marchés de niches comme de masse (sacherie, emballages ménagers, restauration hors domicile, hygiène et cosmétique). Comme le poly(butylène-adipate)-co-(butylène-téréphtalate), le poly acide lactique PLA (polyester aliphatique) est largement utilisé dans les applications précédentes. Les (co)polyesters ont pu montrer des performances et propriétés spécifiques, dont la biodégradabilité, qui expliquent l'intérêt croissant autour de cette catégorie de polymères.

Outre leur potentielle biodégradabilité, ces (co)polyesters présentent des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes et adaptables selon leur composition chimique, raison pour laquelle de nombreux nouveaux (co)polyesters ont été récemment synthétisés.

Cependant, ces matériaux respectueux de l'environnement (bioplastiques et biocomposites) sont susceptibles d'être soumis au vieillissement climatique, selon leur domaine d'application. L'étude de leur comportement sous exposition UV (photodégradation) est donc de première importance. Il est bien connu que le photovieillissement induit des coupures de chaînes et/ou des recombinaisons de chaînes susceptibles de conduire à la réticulation du matériau. Or, la biodégradabilité est mesurée à l'état initial. Dans ce contexte, la question peut alors se poser de l'impact du photovieillissement (évolution des paramètres moléculaires) sur le maintien du caractère biodégradable.

L'objet de ces travaux est donc d'évaluer la photodégradabilité de (co)polyesters biodégradables en termes de relation structure/durabilité afin d'établir une prédiction

du comportement sous irradiation au regard de la structure chimique du polymère. Les polymères commerciaux, PBAT et PLA, ont tout d'abord fait l'objet de cette étude. Cependant, la mise en évidence des relations structure/photodurabilité exige de disposer de polymères parfaitement contrôlés, tant en termes de structure chimique que de morphologie. Un screening a donc été réalisé sur un ensemble de copolyesters synthétisés en laboratoire dans le cadre d'une collaboration scientifique avec l'équipe du Pr Corrado Berti de l'Université de Bologne dans le but d'exprimer les grandes tendances permettant de prévoir un comportement sous exposition UV au regard d'une architecture macromoléculaire (allant de copolymères totalement aliphatiques à des enchaînements statistiques aliphatiques/aromatiques).

Ce travail est présenté en trois parties :

Après un rappel bibliographique et une présentation des techniques analytiques utilisées, la première partie est donc consacrée à l'étude de la photodurabilité de matrices polymères potentiellement biodégradables selon la méthodologie développée au Laboratoire Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, principalement basée sur une approche rhéologique permettant l'identification des principaux processus d'évolution de la structure macromoléculaire (coupures de chaînes/réticulation). Le photovieillissement accéléré est comparé au vieillissement en conditions naturelles et discuté au regard de la composition chimique des copolyesters.

Notre travail s'attache à l'étude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement (biocompounds, biocomposites, ...). Dans ce contexte, nous nous intéressons à des systèmes complexes dont chaque constituant est susceptible d'évoluer en cours d'usage, le laboratoire s'attache à développer de nouvelles méthodologies permettant de rendre compte de façon la plus complète possible de l'évolution des matériaux organiques sous irradiation. La seconde partie présente la méthodologie spécifique développée pour permettre une détermination complète de la composition de biocomposites, basés sur une matrice thermoplastique et une charge amylacée plastifiée ; à l'état initial et en cours de vieillissement. Par ailleurs, nous avons élaboré une technique originale d'évaluation in situ sous irradiation de l'évolution moléculaire (coupures/recombinaisons/réticulation) qui s'adapte au cas du PLA et apporte un éclairage nouveau au comportement sous exposition UV de ce bioplastique.

Enfin, la durabilité de biocomposites est évaluée. Des biocomposites à base d'amidon, largement utilisés dans le secteur du paillage agricole, ont été choisis dans le but d'identifier les principaux paramètres impactant la durabilité, notamment la nature de la phase amylacée. Toute la problématique des matériaux respectueux de l'environnement peut s'exprimer au travers d'une nécessaire adéquation entre la durée de vie et la durée d'usage.

Ce manuscrit intègre des textes de publications. Chaque chapitre est précédé d'une introduction et conclu par une courte synthèse. Une conclusion générale reprend les principaux résultats et ouvre sur les perspectives de développements futurs.

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.A. Les Matériaux polymères biodégradables

I.A.1. Polymères biodégradable : Une alternative écologique

L'industrie plastique est parmi les plus importantes activités industrielles chimiques en terme de quantité et de diversité des secteurs d'applications. La consommation européenne en plastique en 2002 a atteint 40 millions de tonnes par an conduisant à des problèmes de gestion de déchets [1]. La mise en décharge de ces déchets est interdite par la législation, l'incinération engendre l'émission de composés gazeux toxiques non complètement maîtrisés et le recyclage est coûteux et limité dans le temps puisque le polymère perd ses propriétés au fur et à mesure des traitements. Le traitement des composés polymères est donc devenu un souci environnemental majeur.

L'utilisation de matériaux biodégradables pourrait constituer une réponse à cette préoccupation : enfouis dans le sol ou mis en compost, ils se dégraderont sans impact négatif sur l'environnement. Dans ce contexte, nous avons vu un réel développement, ces dernières années, dans la production de polymères biodégradable qui n'a cessé de croître depuis 1990, mais reste très en deçà du marché des matières plastiques (~ 0,3%).

Année	1990	1995	2000	2002	2005-2007
Nature					
Polymères d'origine pétrochimique	100	5 000	23 000	33 000	75 000
Polymères issus des ressources renouvelables	350	13 200	26 000	221 000	420 000
TOTAL	450	18 200	44 000	254 000	495 000

Source : IBAW (International Biodegradable Polymers Association and Working Groups)

Tableau I-1 : Evolution de la capacité de production des polymères biodégradables (en tonnes) [2]

Le terme « biodégradation » suscite beaucoup de discussions. La définition émergente proposée par de nombreux auteurs de la biodégradation se traduit par la décomposition, la dégradation de matières organiques par l'action des micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons). Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. Le matériau est converti en dioxyde de carbone (CO_2), en eau (H_2O), et/ou en méthane (CH_4) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus.

La biodégradabilité peut être définie comme un processus naturel de décomposition de la matière organique. C'est la capacité d'une molécule à être dégradée biologiquement, c'est-à-dire par l'action d'organismes biologiques.

La biodégradabilité des matériaux seule n'est pas suffisante. En effet, pour tirer profit de cette propriété, les matériaux doivent être en plus compostables. La compostabilité introduit la notion de délai et des conditions de température et d'humidité bien spécifiques à la biodégradation. Le produit obtenu ne doit pas émettre de produits visibles et toxiques pour l'environnement. Un « compost » valorisable en agriculture et en horticulture pourrait alors être obtenu [3,4]. La norme EN13432 spécifie les exigences de biodégradabilité des emballages et les tests à mettre en œuvre pour évaluer leur transformation sous forme de compost. Quatre critères de compostabilité sont pris en compte.

Le premier critère porte sur les caractéristiques des matériaux et fixe la composition en matière organique (au minimum 50 %) et la concentration maximum pour 11 métaux lourds (Tableau 2).

Métal	ppm	Métal	ppm
Zn	< 150	Pb	< 50
Cu	< 50	Hg	< 0,5
Ni	< 25	Cr	< 50
Cd	< 0,5	Mo	< 1
Se	< 0,75	As	< 5
F	< 100		

Tableau I-2 : Concentration maximum en métaux lourds selon la norme EN13432 [5]

Le deuxième critère concerne la biodégradation des matériaux dans un délai déterminé. Les tests de mesure de la biodégradation utilisés sont les tests ISO 14855 ou ISO 14852 par évaluation de CO₂ dégagé et ISO 14851 par mesure d'O₂ absorbé. Le seuil acceptable de biodégradabilité est de 90 % sur une période maximum de 6 mois.

Le troisième critère considère les produits finaux et la désintégration, c'est-à-dire l'aptitude du matériau à se fragmenter. La désintégration est évaluée par compostage en essai pilote (ISO FDIS 16929). La masse de fragment retenue sur un tamis de 2 mm ne doit pas dépasser les 10 % de la masse initiale du matériau après 12 semaines.

Le dernier critère est axé sur la qualité de compost. Il est évalué par la mesure des paramètres physico-chimiques (masse volumique, teneur en solide, etc.) et des tests d'écotoxicité.

I.A.2. Mécanismes de biodégradation

La biodégradation a lieu en deux étapes [6] (figure I-1).

- **Première étape (détérioration du polymère, biofragmentation)**

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une biofragmentation du produit. Dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV ou thermique comme la pasteurisation). Dans le cas d'une biofragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes, ...).

Cette première étape, très utile, a pour résultats le morcellement du matériau qui permet une augmentation de la surface en contact avec les micro-organismes.

- **Seconde étape (bioassimilation, minéralisation)**

Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bioassimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz (CO₂, CH₄, H₂O) et d'une nouvelle biomasse.

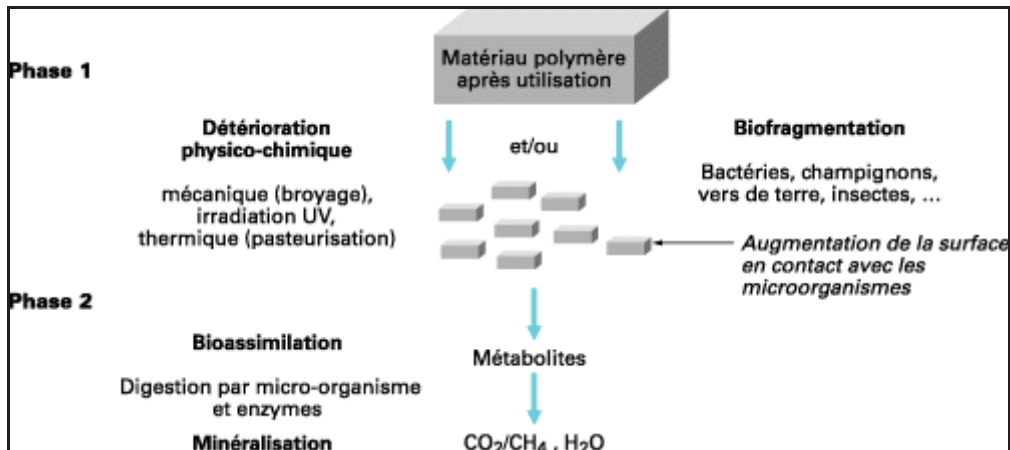


Figure I-1 : Mécanisme de biodégradation : deux phases essentielles

I.A.3. Paramètres intervenant dans la biodégradation

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs [6, 7].

I.A.3.1. Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

Selon que le matériau est enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature, ces paramètres varient en fonction :

- de la température qui favorise l'activité bactérienne
- de la teneur en eau qui doit être suffisante pour permettre l'action efficace des micro-organismes
- du pH du milieu

I.A.3.2. Paramètres microbiologiques du milieu de dégradation

Chaque écosystème est caractérisé par des facteurs qui lui sont propres, tels que :

- le matériau qui se dégrade plus ou moins rapidement dans le milieu (le compostage dans le sol)
- la présence de micro-organismes spécifiques dans le milieu

- la vitesse de dégradation qui dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau

I.A.3.3. Structure et propriétés des polymères

La nature du ou des polymères constituant le produit est aussi un élément déterminant dans la biodégradation ; citons :

- le degré de polymérisation ; une faible masse moléculaire du polymère favorise la biodégradation
- le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau
- le taux de cristallinité du polymère ; plus il est élevé, plus la biodégradation est lente
- l'épaisseur du matériau qui intervient sur la vitesse de dégradation

I.A.3.4. Conditions de transformation et additifs incorporés dans le polymère

Les conditions de transformation (pressions, températures), les additifs incorporés comme plastifiants : les lubrifiants, les matières colorantes, les protecteurs UV... vont donner des matériaux aux caractéristiques différentes induisant des biodégradations différentes.

I.A.4. Les grandes classes de matériaux polymères biodégradables

Les polymères biodégradables peuvent être classés en quatre grands groupes [8, 9]

I.A.4.1. Polymères issus de la pétrochimie

Il s'agit de matériaux polymères réalisés à partir de matières premières issues de ressources fossiles. Ils combinent les bonnes propriétés mécaniques d'usage et la capacité d'être dégradés par des micro-organismes. Basée sur l'incorporation de liaisons labiles tels qu'ester ou amide dans la chaîne principale facilement dégradables dans un compost spécifique. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly(ϵ -caprolactone) (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly(butylène succinate adipate) (PBSA) ou le poly(ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT).

I.A.4.2. Polymères issus d'agro-ressources

Les polymères naturels sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants : végétaux, animaux et micro-organismes. Ils possèdent des rôles structuraux ou servent de réserves en énergie. Ils peuvent être synthétisés directement au sein d'une plante au cours de sa croissance, ou être produits à partir de processus biologiques, par exemple la culture en anaérobiose de micro-organismes (champignons, bactéries) en présence de composés organiques. Leurs utilisations récentes dans la formulation de matières plastiques (polysaccharides, protéines) et dans le secteur médical, dépendent des modifications apportées à leurs propriétés physico-chimiques initiales. Parmi les polymères naturels, la famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon et la cellulose

I.A.4.3. Polymères issus d'origine microbienne

Ce sont des polyesters d'origine microbienne, issus de la fermentation par des bactéries (biotechnologie). Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres simples et l'amidon. Parmi ces polymères, les plus connus, il y a le poly(β -hydroxybutyrate), PHB, le poly(hydroxyvalérate), PHV et le poly(hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate), PHBV.

I.A.4.4. Polymères issus des biotechnologies

Ils sont produits au départ de ressources renouvelables (amidon, sucres) via une voie biotechnologique par la polycondensation de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le (Poly(Acide Lactique)) ou PLA (amidon de maïs ou sucre de betterave transformé par fermentation).

Nous allons dans la suite de ce chapitre, nous intéresser aux polymères utilisés en tant que matrice dans les biocomposites étudiés.

I.B. Ecoflex® : copolyester aliphatique aromatique

Les Polyesters jouent un rôle important au sein de la famille des plastiques biodégradables. La plupart de ces polyesters sont aliphatique en raison de leur capacité à être dégradés par des micro-organismes au contraire des polyesters aromatiques qui montrent une résistance contre ce genre de dégradation. Cependant la plupart des polyesters aliphatiques ont montré des propriétés d'usage inférieures à celles des aromatiques. Donc, afin de combiner à la fois les bonnes propriétés du matériau et sa biodégradabilité, l'équipe de recherche de Muller a essayé de synthétiser des copolyesters contenant des monomères aliphatiques et aromatiques par des techniques de polycondensation standard [10, 11].

Plusieurs sortes de copolyesters aliphatiques aromatiques ont donc été synthétisés le copolyester retenu a été le poly(butylène-adipate)-co-(butylène-téréphtalate). BASF a commencé à commercialiser ce matériau en 1998 sous le nom d'Ecoflex®. La même année, Eastman Chemical Company a commercialisé l'Estar bio mais depuis 2004, la technologie a été rachetée par Novamont

I.B.1. Synthèse

Le 1,4-Butanediol (Riedel de Hahn), le diméthyle adipate (Fluka), le diméthyl téréphtalate (DMT; Fluka) et l'acétate du zinc (Fluka) ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les plus hautes puretés disponibles ont été utilisées.

Les copolyesters ont été obtenus par polycondensation en transestérification à l'aide de diméthyle téréphtalate, diméthyle adipate, 1,4-butanediol et de 0,1% en poids d'acétate de zinc comme catalyseur. Le réacteur de polymérisation a été équipé avec un agitateur étanche, une arrivée d'azote et d'un collecteur de condensats sous vide. Des acides dicarboxyliques ont été ajoutés dans la composition avec des stoechiométriques appropriées avec un excès de 20% mol 1,4 -butanediol. Le système a été purgé à l'azote et la température du bain a été portée à 150 °C pour liquéfier le mélange monomère. Le bain a alors été chauffé progressivement à 190°C et la pression a été réduite à 0,01 hPa à l'intervalle de 8 h et maintenu dans ces conditions pour environ 36 h avec agitation. Les copolyesters ont été purifiés par dissolutions répétées dans le chloroforme et précipités dans 10 fois la quantité de méthanol glacé, ensuite filtrés, lavés avec du méthanol, et séchés sous pression

réduite à température ambiante pendant 48 h. Les polyesters obtenus se présentent sous la forme de matériaux blancs et fibreux [10].

Structure de l'Ecoflex®

L'Ecoflex® est un copolyester commercialisé par BASF dont la formule est représentée sur la figure I-2. C'est un polymère semi-cristallin.

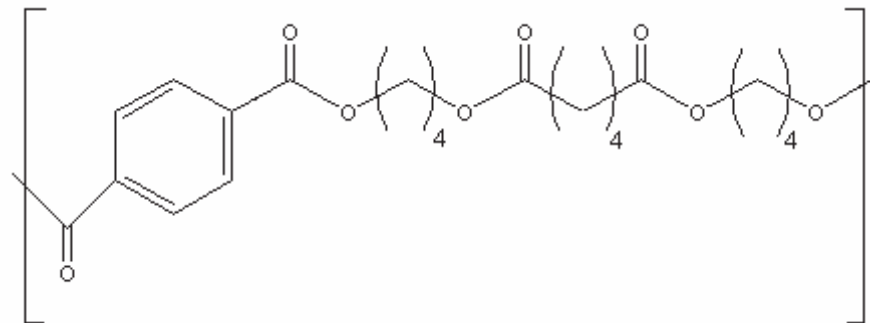


Figure I-2 : Structure du copolymère aliphatique aromatique l'Ecoflex® (PBAT)

I.B.2. Propriétés physiques et thermiques de l'Ecoflex®

Ce polyester a des propriétés semblables à celles du PEBD :

Allongement : de 560 à 710 %

Température de fusion : de 110 C à 120 C;

Les propriétés mécaniques de l'Ecoflex® sont comparées avec celles du PEBD. Le tableau I-3 en donne quelques unes [12]. Il est plus flexible et a une elongation à la rupture plus élevée que les autres polyesters biodégradables comme le PLA [13].

Caractéristique mécanique	Test selon la norme	Ecoflex® F	PEBD
Transparence (%)	ASTM D 1003	82	89
Résistance à la traction (N/mm ²)	ISO 527	35 à 44	26 à 20
Contrainte à la rupture (N/mm ²)	ISO 527	36 à 45	-
Allongement à la rupture (%)	ISO 527	560 à 710	300 à 600
Rupture d'énergie (Dyna test) (J/mm)	DIN 53373	24	5,5
Taux de transmission :			
– oxygène(ml/(m ² · j · bar))	DIN 53380	1 400	2 900
– vapeur d'eau (g/ (m ² · j))	DIN 53122	170	1,7

Tableau I-3 : Propriétés mécaniques de l'Ecoflex® [12].
 Comparaison entre un film d'Ecoflex® F et du PEBD (épaisseur 50 µm)

I.B.3. Dégradation

I.B.3.1. Biodégradation

La dégradation biologique de l'Ecoflex® a été étudiée [10, 14], dans un milieu synthétique défini à 55°C. Après 22 jours de dégradation, 99.9% de polymère était fragmenté en composants diol et diacides ; seuls les monomères du copolyester (1, 4 butanediol, acide téréphtalique et acide adipique) ont été observés [14].

La dégradation enzymatique d'un poly (butylène adipate téréphtalate) (PBAT) avec une lipase de *Pseudomonas* a été étudiée [15,16]. La présence de longues chaînes aliphatiques ne facilite pas l'attaque hydrolytique par la lipase et les longues séquences aromatiques réduisent le rapport de biodégradation. Le concept de mobilité de chaînes semble un facteur universel pour décrire et prédire le taux de biodégradation d'un polyester synthétique indépendamment de sa composition ou de sa microstructure. Tsutsumi et al [17] ont également étudié La dégradation enzymatique du PBAT. Onze lipases ont été testées et les résultats montrent que la dégradation enzymatique du PBAT est moindre par rapport à d'autres polyesters linéaires, celle-ci est inhibée par l'unité téréphtalate. L'influence de la quantité d'acide téréphtalique sur la dégradation en compost en sol a été étudié par l'équipe de Witt pour différents copolyesters. Ils ont montré que le pourcentage d'unité téréphtalate

ralentissait la cinétique de biodégradation [18]. La quantité maximum d'acide téréphtalique permettant le compostage des PBAT est estimé par Müller et al, à environ 60% mol par rapport à la quantité d'acide [19]. Donc Il est important de choisir le bon rapport zones aliphatiques / zones aromatiques lors de la synthèse. Pour une concentration en acide téréphtalique comprise entre 35 et 55% molaire [10], le copolyester présente un bon compromis entre 'biodégradabilité' et propriétés d'utilisation [20,21].

I.B.3.2. Photodégradation

Kijchavengkul et al ont étudié la photodégradation de l'Ecoflex [22] et ont observé deux mécanismes principaux : des coupures et des recombinaisons de chaînes. Une deuxième étude portait sur l'effet de ces deux mécanismes de photooxydation sur la biodégradation des matériaux. La réticulation diminue la biodégradabilité des films. L'opinion de cette équipe est qu'un taux inférieur d'unité aromatique défavoriserait les recombinaisons de chaînes [23].

I.B.4. Applications

Ce copolymère est destiné à la fabrication de sacs pour les déchets organiques compostables, le recouvrement de la vaisselle en carton, les films agricoles et horticoles [8], l'emballage en restauration rapide et l'imperméabilisation d'emballages en papier [12].

I.C. PLA

L'acide polylactique (PLA), un polymère dérivé de l'acide lactique (2-hydroxy-acide propionique), a été largement étudié pour une utilisation dans des applications médicales en raison de ses propriétés biodégradables et biocompatibles dans le corps humain [24,25]. Les coûts élevés de production ont limité leur développement au seul domaine médical. La production biologique d'acide lactique et les avancées de la chimie ont aidé à réduire les coûts et à trouver des applications industrielles [26-28].

La production de PLA présente de nombreux avantages :

* il peut être obtenu à partir d'une source agricole renouvelable (maïs) [29, 30]

- * la production consomme des quantités de dioxyde de carbone [31]
 - * elle permet des économies importantes en énergie [32]
 - * il est recyclable et compostable [33]
 - *il peut aider à améliorer les économies agricoles
 - *les propriétés physiques et mécaniques peuvent être manipulés à travers l'architecture de polymère [34-36].
- Figurel-3 montre un modèle de cycle de vie des polymères polylactide.

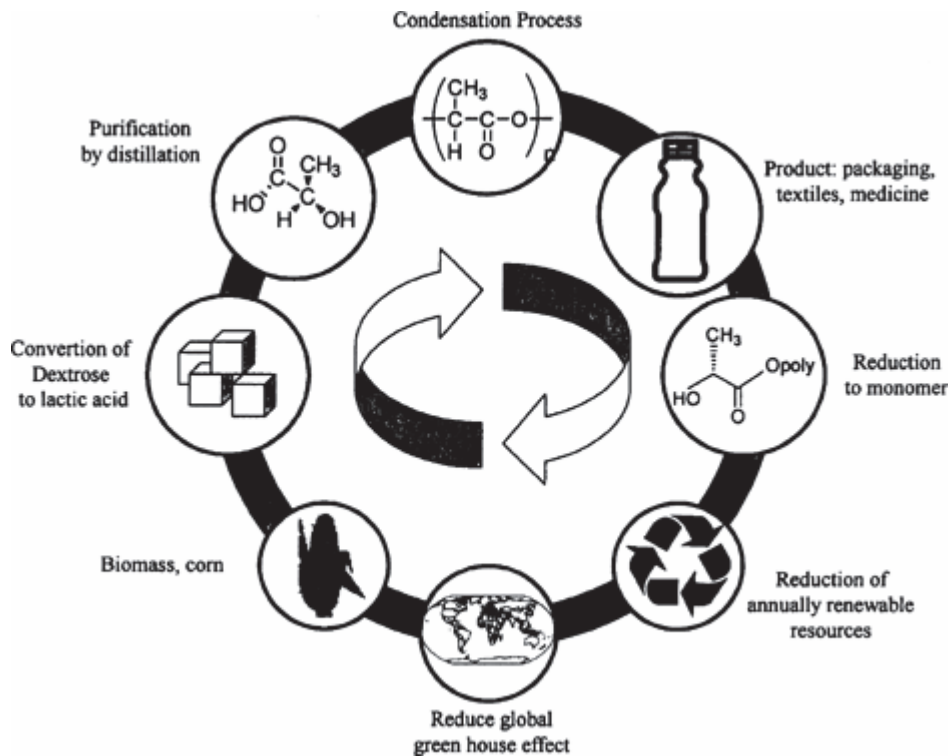


Figure I-3 : Le cycle de vie pour les polymères polylactide adaptée de Hartmann [37]

Le PLA peut également l'être par synthèse pétrochimique [38,39]

I.C.1. Synthèse

Les polylactides sont obtenus à partir de l'acide lactique. Leur fabrication remonte à 1930.

Acide lactique

C'est l'une des plus petites molécules chimiques, de formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. L'acide lactique possède un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréo-isomères : la forme lévo-lactique (L+) qui est présente dans de nombreux

organismes et la forme dextro-lactique (D-) qui est très rare dans la nature. La figure I-4 présente ces deux isomères.

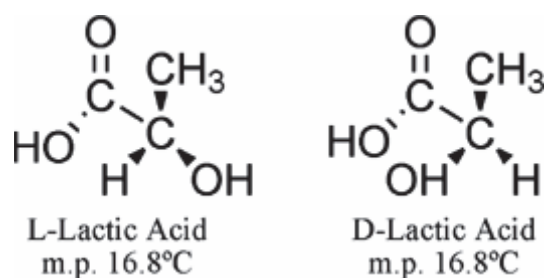


Figure I-4 : Structure de L et D-acide lactique.

L'acide lactique dérivant de la fermentation bactérienne existe soit sous chacune des configurations L ou D soit sous forme d'un mélange des deux configurations [39].

Polymérisation (synthèse)

La conversion de l'acide lactique en polymère de haute masse moléculaire se fait par deux voies de polymérisation. Les polymères obtenus par polycondensation à partir de l'acide lactique, sont généralement référencés sous le nom de poly (acide lactique) et ceux obtenus par polymérisation par ouverture de cycle du lactide sont dénommés poly (lactide). Les deux sont généralement nommés PLA.

La première voie consiste en une polymérisation par polycondensation de l'acide lactique en un polymère de faible masse moléculaire, cassant et vitreux, inutilisable sans utilisation d'un agent couplant externe pouvant augmenter sa masse moléculaire. Ce polymère peut être composé soit d'une seule configuration d'unités lactyl, soit de combinaisons d'unités L et D dans différentes proportions.

La seconde voie est la polymérisation par ouverture de cycle (ROP), incluant une polycondensation de l'acide lactique, suivie d'une dépolymérisation en un dimère cyclique déshydraté, le lactide, lui-même polymérisé par ouverture de cycle en PLA.

La méthode la moins chère est la polycondensation mais il est difficile d'obtenir de hautes masses moléculaires sans l'ajout de solvant, de plus la nécessité d'agents couplants augmente le prix et la complexité. La polymérisation par ouverture de cycle est la plus utilisée car elle permet un meilleur contrôle de la chimie et des propriétés du PLA résultant.

L'intérêt principal du PLA réside dans la disponibilité et le faible coût de l'acide lactique. Ses applications se sont limitées dans un premier temps au domaine médical en raison de sa biocompatibilité et de sa non-toxicité. Cependant, Cargill Dow LLC (USA) a développé une production à partir d'amidon de maïs. L'acide lactique est obtenu par fermentation de l'amidon (Figure I-5) puis polymérisé en D,L-PLA sous le nom NatureWorks [33], présentant 92% de L-PLA et 8% de D,L-PLA.

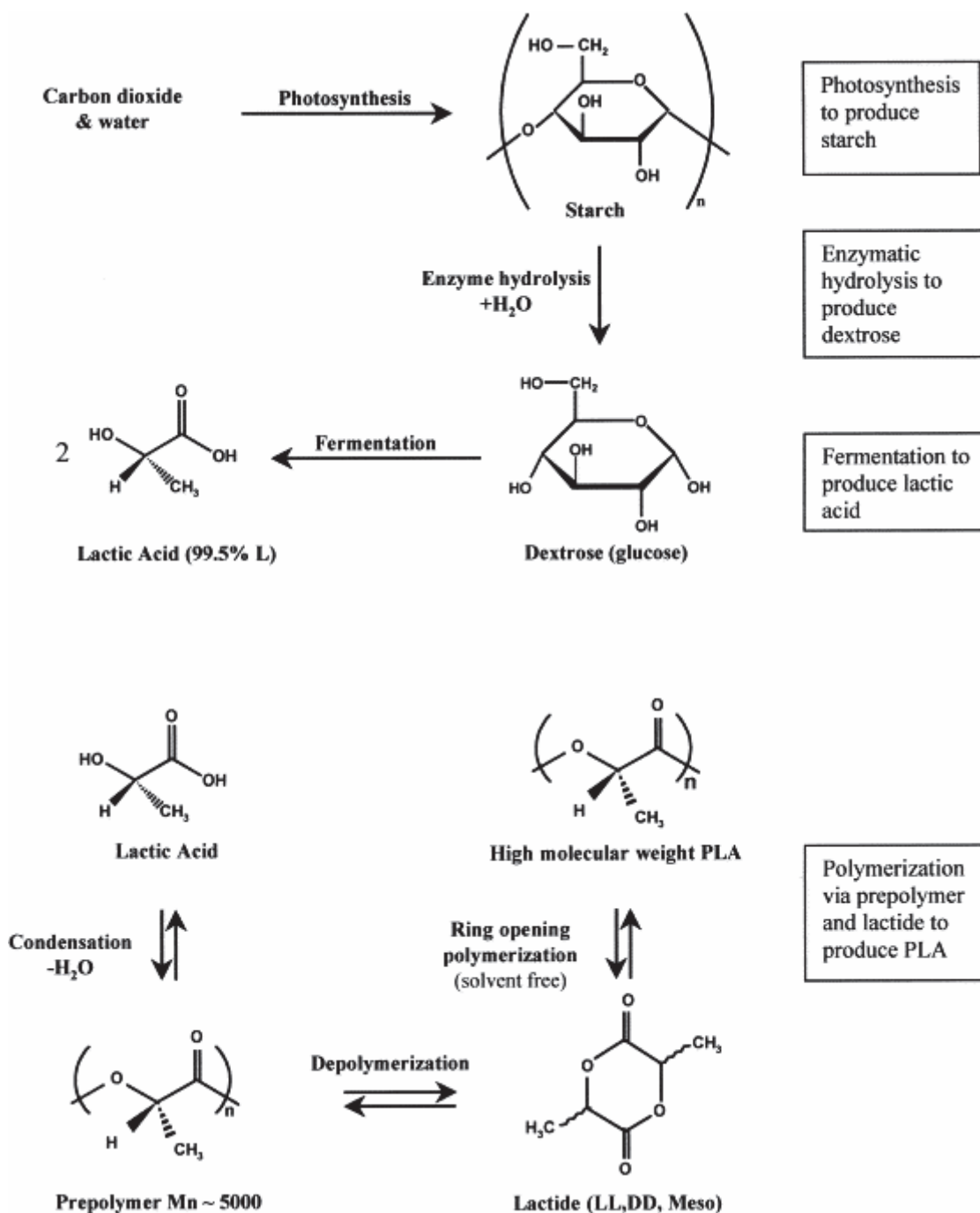


Figure I-5 : Synthèse d'acide lactique à partir d'amidon d'après Vink et al. [40]

I.C.2. Propriétés physiques et thermiques du PLA

Les différences de cristallinité du D,L-PLA et du L-PLA ont des conséquences pratiques importantes. Le L-PLA et le PLA dérivant de plus de 93% d'acide lactique sont semi-cristallin [41] ; sa température de transition vitreuse (T_g) varie de 50 à 59 C, quant à sa température de fusion (T_f), elle va de 159 à 178 C [42]. Le D,L-PLA est, par contre, un polymère amorphe qui n'a pas de température de fusion (T_f), et une température de transition vitreuse (T_g) de 50 à 55 C. c'est un thermoplastique transparent, à température ambiante, d'une masse volumique de 1,25 g/cm³. Il est d'une grande rigidité. Avec 3 500 N/mm², le module d'élasticité du PLA est relativement élevé, comparé aux thermoplastiques utilisés dans l'emballage comme le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polyéthylène téréphtalate (PET) [31]. Le tableau 6 rassemble quelques propriétés physiques et mécaniques du PLA [33].

Caractéristiques	PLA (pour tous usages)	Méthode ASTM
Caractéristiques physiques		
– Masse volumique(g/cm ³)	1,24	D792
– Indice de fluidité (MFI) (190 C ; 2,16 kg)(g/10 min)	10 à 30	D1238
– Clarté	Transparent	
Caractéristiques mécaniques		
– Résistance à la limite élastique(MPa)	48	D638
– Allongement(%)	2,5	D638
– Choc Izod, avec entaille(J/m)	0,16	D256
– Résistance en flexion(MPa)	83	D790
– Module en flexion(MPa)	3 828	D790

Tableau I-4 : Caractéristiques physiques et mécaniques du PLA NatureWorks

I.D. Ecovio® : mélange PLA/PBAT

L'Ecovio est un nouveau film biodégradable mis au point par BASF, obtenu à partir de l'Ecoflex® et de PLA ; 45 % de PLA sont contenus dans une matrice d'Ecoflex pour former l'Ecovio. BASF achète le PLA auprès de NatureWorks, leader mondial. Il est commercialisé depuis 2006. L'Ecovio® est utilisé pour la production de films destinés à la fabrication de sacs ou d'emballages biodégradables. Le tableau I-5 présente les propriétés essentielles de l'Ecovio®.

Caractéristique	Selon la norme	Ecovio® L BX 8145
Transparence(%)	ASTM D 1003	86
Module d'élasticité en traction(MPa)	ISO 527	960/480
Résistance à la rupture(MPa)	ISO 527	35/27
Ultime force(MPa)	ISO 527	35/27
Allongement à la rupture(%)	ISO 527	400/310
Rupture d'énergie (Dyna Test)(J/mm)	DIN 53373	24
Taux de transmission :		
– oxygène($\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{j} \cdot \text{bar})$)	DIN 53380	600
– vapeur d'eau($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)	DIN 53122	92

Tableau I-5 : Caractéristiques mécaniques d'un film soufflé de 50 μm d'Ecovio® [49]

I.E. L'Amidon

Depuis de nombreuses années, des efforts ont porté sur la conversion d'amidon en matériaux thermoplastiques. En effet, de par son faible prix et ses excellentes propriétés biodégradables, l'amidon devient un matériau de choix pour les nouveaux plastiques. Les principales sources d'amidon sont constituées par le maïs, la pomme de terre et le blé, et, dans une moindre mesure les amidons de riz, manioc et de pois....

L'amidon est stocké comme réserve glucidique dans les cellules végétales (graines et racines) et constitue une source potentielle d'énergie. Il est synthétisé naturellement lors de la photosynthèse et se présente sous forme de granules.

I.E.1. La structure de l'amidon natif

Bien qu'hydrophile, l'amidon est un mélange de polymères organisé insoluble dans l'eau froide. C'est sous cette forme condensée que les végétaux accumulent les glucides photosynthétisés. Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

- ❖ l'amylose qui représente 5 à 30% de l'amidon
- ❖ l'amylopectine qui représente 70 à 95% de l'amidon

Ces deux polymères sont constitués d'unités de glucose. Les proportions respectives de ces deux constituants varient suivant l'origine botanique [50]. La farine d'amidon contient également d'autres matières non polysaccharidiques dans des proportions très faibles : des lipides, des protéines (amidon) et des matières minérales [51].

I.E.1.1. L'amylose

L'amylose est un polymère à chaîne linéaire formé d'unités de D-glucose liées par des liaisons α -1,4 glucidiques (Figure I-7). La conformation et le mode de liaison permettent à l'amylose d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6 à 8 unités glucose par tour, stabilisées par des liaisons hydrogène [52].

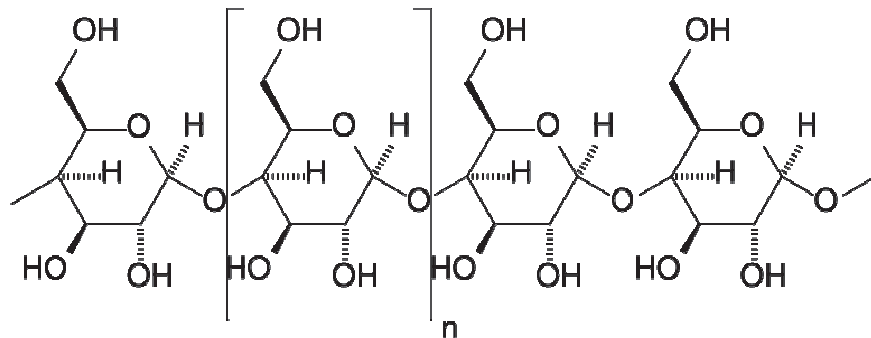


Figure I-7 : Structure de l'amylose

I.E.1.2. L'amylopectine

L'amylopectine est un polymère ramifié, composé de multiples courtes chaînes d'unités D-glucose liées par des liaisons glucidiques α -1,4 mais sur lesquelles viennent s'attacher, par des liaisons α -1,6 glucidiques aux points de ramifications, formant ainsi une molécule arborescente (Figure I-8).

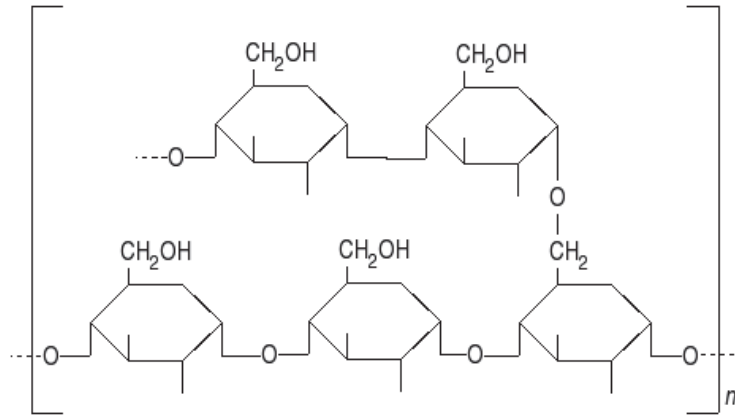


Figure I-8 : Structure de l'amylopectine

Les ramifications ne sont pas régulièrement arrangées mais sont regroupées dans des zones plus ou moins limitées ; il en résulte la formation de sortes de grappes plus ou moins étagées [53,54]. Comme les points de ramification ne sont pas distribués au hasard mais regroupés, la disposition des grappes est régulière. Une association peut ainsi intervenir entre des ramifications appartenant à des molécules différentes. L'organisation est alors ordonnée sous forme cristalline.

I.E.2. Structure des granules d'amidon

Les granules d'amidon sont organisés macroscopiquement en anneaux (Figure I-9), avec des alternances d'anneaux cristallins et d'anneaux amorphes [55]. Les zones amorphes sont composées d'amylose libre, et d'eau liée [56]. Les zones cristallines sont constituées uniquement d'amylopectine. L'organisation dépend donc de la manière dont sont associées les molécules d'amylose et d'amylopectine.

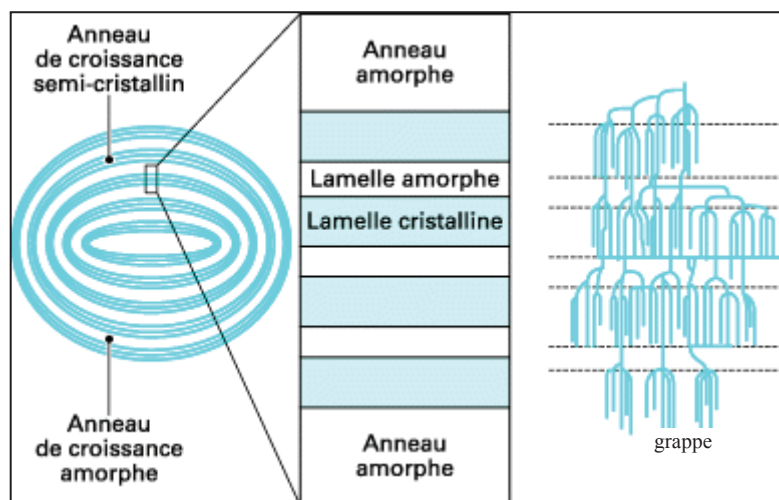


Figure I-9 : représentation de la Structure d'un granulé d'amidon d'après Jenkins et Donald [57]

I.E.3. Propriétés mécaniques

A l'état amorphe, l'amidon présente des caractéristiques propres à la grande majorité des matériaux polymères : ses propriétés mécaniques sont intimement liées à la structure moléculaire de chaînes « infiniment » longues, linéaires ou ramifiées, ainsi qu'à la présence, même en faible quantité, d'additifs de faible masse molaire.

La possibilité pour l'amidon de former un film est principalement due aux ponts hydrogènes entre les longues chaînes non ramifiées de molécules d'amylose. Cependant, la seule haute fragilité due à l'amylopectine empêche l'application directe des films d'amidon simples. Les dérivés chimique de l'amidon et l'addition de plastifiants non toxiques utilisés dans la fabrications des films permettent une meilleure résistance à la tension, ainsi qu'une flexion et une transparence satisfaisante pour de multiples applications [58].

Il faut toutefois souligner que les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié évoluent avec le temps, même sous humidité et température contrôlées, car le matériau subit des réorganisations structurales. Ce vieillissement, après mise en forme, se traduit par une diminution de l'élongation à la rupture et par une augmentation de la rigidité [58].

I.E.4. L'amidon thermoplastique

L'amidon peut être converti en un matériau thermoplastique moyennant un traitement à haut température en présence d'un agent plastifiant (eau, glycérol). Ce procédé est nommé déstructuration. La cuisson de l'amidon est réalisée au moyen d'une extrudeuse en soumettant le système à une énergie mécanique et thermique. La déstructuration se déroule en plusieurs étapes (Figure I-10) :

- la fragmentation des granulés d'amidon en raison du cisaillement
- le clivage des liaisons hydrogène entre les molécules d'amidon, à cette étape, on perd la cristallinité
- fusion et dépolymérisation partielle par fragmentation des macromolécules

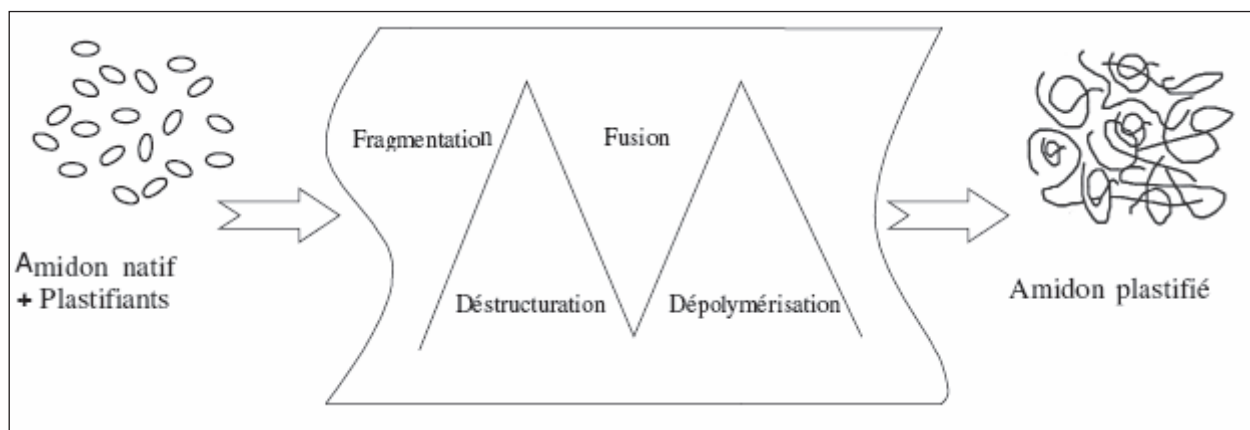


Figure I-10 : Transformation par extrusion d'amidon natif en amidon plastifié [59]

I.E.4.1. Les agents plastifiants

I.E.4.1.1. Rôle et influence

Un plastifiant, par définition est une substance de volatilité faible ou négligeable. Incorporé à un plastique, il permet d'abaisser l'intervalle de ramollissement (plateau caoutchoutique), de faciliter la mise en œuvre et d'augmenter la flexibilité du matériau. Son action peut aussi se traduire par une réduction de la viscosité à l'état fondu, un abaissement de la température de transition vitreuse et une diminution du module d'élasticité de l'objet plastifié. Pour ce faire, le plastifiant va s'insérer entre les macromolécules, ce qui a pour incidence de limiter les interactions. Ainsi, le volume libre et la mobilité des chaînes vont augmenter [58].

Un plastifiant est jugé à ses qualités, essentiellement fonction de l'usage que l'on veut faire du plastique dans lequel il est incorporé. Dans tous les cas, les propriétés suivantes sont indispensables :

- excellente compatibilité plastifiant-polymère
- action plastifiant efficace
- permanence raisonnable de façon à maintenir les propriétés désirées pendant la durée de vie du produit
- stabilité suffisante (thermique, oxydative, UV, etc.) pour assurer, d'une part, une mise en œuvre sans décomposition notable du plastifiant et, d'autre part, la longévité souhaitée pour le produit plastifié.

I.E.4.1.2 Les plastifiants utilisés

L'eau

En raison de son caractère hydrophile marqué, l'amidon contient toujours une quantité non négligeable d'eau (>10% en masse) dans les conditions normales de température et de pression [60].

L'amidon anhydre est capable de créer des liaisons intra ou intermoléculaires. Cependant, si de l'eau est introduite, des liaisons hydrogènes s'établissent préférentiellement entre les groupes hydroxyle de l'amidon et les molécules d'eau. L'eau devient alors de « l'eau liée » jusqu'à une teneur de 25% en masse. Pour une teneur supérieur à 30%, des molécules d'« eau libre » apparaissent dans le milieu. Ces molécules de masse très faible, sont très mobiles et vont créer des interactions avec les molécules d'eau déjà présentes. Ainsi, schématiquement, une macromolécule sera recouverte d'une couche d'« eau liée » appelée couche de solvation, puis d'une seconde couche constituée d'« eau libre » (couche de STERN). Les macromolécules, séparées par l'eau, pourront glisser les unes par rapport aux autres : elles gagnent ainsi en mobilité.

Il s'agit du meilleur plastifiant possible, de part sa non-toxicité, son faible coût et les propriétés qu'elle est capable de conférer à l'amidon. Ainsi, elle est le plastifiant le plus employé pour l'amidon même en extrusion malgré sa faible température d'ébullition.

Cependant, l'eau présente l'inconvénient de migrer hors du grain d'amidon au cours du temps, elle n'est alors plus présente et ne peut plus jouer son rôle. De ce fait, les propriétés finales de l'amidon sont altérées : il devient cassant et fragile. Pour augmenter la flexibilité des matériaux fabriqués à partir de l'amidon, d'autres plastifiants ont été étudiés (polyols, acide aminés, glucose,...) qui permettent par leur température d'ébullition plus élevée de limiter cette déplastification. Le plus couramment utilisé pour l'amidon est le glycérol [59].

Le glycérol

Le glycérol (propan-1, 2, 3-triol) est souvent utilisé du fait de sa température d'ébullition élevée (290°C). Contenant des fonctions hydroxyles et étant de petite taille, sa mobilité et sa fixation sur les macromolécules ne sont pas trop diminuées par rapport à l'eau. Ainsi, la plastification peut avoir lieu. En effet, la mobilité des

chaînes polymériques d'amidon augmente car les molécules de glycérol affaiblissent les liaisons hydrogènes interchaînes. De ce fait, les chaînes peuvent s'adapter à une contrainte appliquée et l'élongation du matériau avant la rupture est améliorée [59].

I.E.4.2. L'extrusion

Le procédé de plastification se fait à l'aide de la technique de l'extrusion, technique qui impose à la matière une montée en température et en pression et une forte contrainte mécanique. Pour cela, l'extrusion se fait dans une extrudeuse bis-vis, où les deux vis interpénétrées co-rotatives sont placées dans un fourreau chauffé. La matière passe à l'état fondu avec les actions cumulées de la température, de la pression et des contraintes mécaniques (contraintes de cisaillement principalement). En bout de vis, la matière sort du fourreau par une filière de forme géométrique variable qui dans notre cas donne des joncs qui sont par la suite découpés en granulés.

I.E.5. Modification structurale de l'amidon thermoplastique

Lors de la transformation de l'amidon, celui-ci peut subir des modifications structurales provenant de diverses origines.

I.E.5.1. En présence d'eau, avec chauffage

Les deux principaux phénomènes sont [61] :

La gélatinisation

Lors du chauffage, en présence d'un excès d'eau, l'eau va pénétrer dans les grains d'amidon et ceux-ci vont gonfler fortement jusqu'à perdre leur cristallinité. L'amylose, qui est principalement constituée de petites molécules, migre alors vers l'extérieur du grain. Ainsi, les grains contiennent principalement de l'amylopectine et sont « dissout » dans une matrice d'amylose. Cela donne lieu à une gélification, qui a lieu quelque soit le taux d'hydratation.

La gélatinisation se résume par :

- un gonflement irréversible des grains d'amidon
- et une gélification.

La rétrogradation

L'amidon possède un état désordonné dès lors qu'il est chauffé en présence d'eau. Cependant, après cet état, les chaînes d'amylose et d'amylopectine se réorganisent en une structure ordonnée format des germes de cristallisation, autour desquels vont se développer des zones ordonnées plus étendues. Un ordre cristallin s'instaure alors petit à petit [57].

I.E.5.2. Lors de sa transformation

Au cours de son extrusion, l'amidon subit des contraintes de cisaillement qui accentuent sa destruction, préalablement amorcée par l'eau et la température, et permettant d'obtenir, à des température proches de la température de fusion, de l'amidon possédant des propriétés thermoplastiques.

L'utilisation de l'amidon déstructuré dans la fabrication de biopolymères favorise une décomposition beaucoup plus complète du matériau sous l'action d'enzymes microbiens ou autres. Les grains d'amidon peuvent être déstructurés en milieu aqueux (gélatinisation) ou en présence de plastifiants en milieux peu hydratés (fusion).

Pour pouvoir déstructurer l'amidon et le mettre en forme par cuisson-extrusion, l'intégration d'une molécule permettant la mobilité des chaînes de polymères, en réduisant les interactions polymères-polymères, est nécessaire. Cette molécule est un plastifiant qui peut être, par exemple du glycérol, de l'urée... Ces molécules modifient sensiblement les propriétés mécaniques et diminuent la température de transition vitreuse des films, c'est-à-dire la température à partir laquelle les chaînes de polymères sont mobile les unes par rapport aux autres.

De plus, les modifications structurales de l'amidon lors de sa transformation peuvent être moléculaires par le phénomène de dextrinisation et/ou cristallins engendrées par les conditions d'extrusion.

° La dextrinisation de l'amidon

La dextrinisation se réfère à un traitement sec qui permet de réduire les amyloses et amylopectines, par rupture de liaisons covalentes, en molécules à courtes chaînes appelées dextrines.

Ainsi, on constate une modification moléculaire de l'amidon et la formation de macroradicaux dont la quantité est dépendante de la température, des forces de cisaillement et du taux d'hydratation.

De plus, l'importance de la dextrinisation va de pair avec le taux d'amylopectine présent dans l'amidon.

° Influence des paramètres d'extrusion

Lors de son extrusion, l'amidon subit de fortes contraintes de cisaillement modifiant fortement la structure cristalline de ce dernier. De même, les conditions de refroidissement en sortie d'extrudeuse influencent la structure finale de l'amidon.

I.E.6. Propriétés physiques et thermiques de l'amidon plastifiée

Comme des polymères traditionnels, l'effet de plastifiants sur des films issus d'agro ressources se traduit généralement par une diminution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture, et par une augmentation de la déformation [62].

La contrainte et l'allongement à la rupture dans les films d'amidon sont affectés par la teneur en glycérol. La contrainte diminue et la déformation augmente de manière significative avec l'augmentation du glycérol dans tous les films d'amidon [63,64]. Quand un plastifiant, tel que le glycérol, a été incorporé dans un réseau d'amidon, les interactions directes et la proximité entre les chaînes d'amidon ont été réduites. Par conséquent, en vertu des forces de traction, les mouvements des chaînes d'amidon sont facilités sur les films plastifiés, ce qui diminue la température de transition vitreuse de ces matériaux et améliore leur flexibilité [65-67]. Il est donc possible de moduler les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en plastifiant [68].

I.E.7. Dégradation

I.E.7.1. Biodégradation

Le processus de biodégradation de l'amidon plastifié montre trois phases ou étapes, avec des vitesses de dégradation différente [69]. La biodégradation dans la première phase est lente, accélérée dans la deuxième phase et stabilisée dans la troisième phase. Les souches isolées à partir de compost dégradant de l'amidon modifié sont principalement actinomycètes. Seul un peu de champignons et presque pas de bactéries peuvent être obtenus. Ceci est en accord avec d'autres travaux [70]. Trois types d'actinomycètes isolés à partir du compost ont été identifiés comme

Micromonospora, Nocardia et Streptomyète. Ils ont montré des capacités différentes à décomposer l'amidon plastifié, avec Nocardia étant le meilleur microorganisme dégradant de l'amidon modifié.

I.E.7.2. Photodégradation

Bertolini et al. [71] ont trouvé que lors de l'irradiation UV de l'amidon, sa masse moléculaire diminue et cette diminution devient encore plus grande lorsque l'exposition augmente de 4 à 16h. Ces résultats diffèrent de ceux rapportés par Fiedorowicz et al. [72] qui a trouvé une plus forte valeur de Mw pour la fraction d'amylopectine dans les suspensions d'amidon de maïs lorsque le temps d'irradiation a été augmenté, en suggérant que la réticulation de l'amidon est survenue après 5 h d'exposition.

En supposant que les liaisons glycosidiques sont clivées par l'irradiation [73]. À cet égard, le formaldéhyde, l'acide formique, et le CO₂ sont les principales composantes produites lors de la photodégradation de l'amidon. En sachant que les plastifiants peuvent accélérer la cinétique de photodégradation [74].

I.E.8. Applications

L'amidon est présent dans une vaste gamme de produits alimentaires et non alimentaires [51]. Par exemple pour le secteur alimentaire : le marché des confiseries et de la pâtisserie suivi par les plats préparés, les boissons et par les produits laitiers et la boulangerie. Pour les secteurs non alimentaires on les trouve par exemple dans les colles, papiers, construction, textiles, cosmétiques, produits pharmaceutiques et dans les films plastiques biodégradables.....

Les dérivés de l'amidon devraient poursuivre leur croissance jusqu'en 2015 avant d'atteindre une période de stabilisation.

I.F. Les mélanges polymères biodégradables à base d'amidon plastifié

Plusieurs auteurs [60, 75] ont alors montré la possibilité de transformer l'amidon natif en amidon "thermoplastique" après déstructuration et plastification. Cependant,

l'amidon plastifié seul n'est pas facilement utilisable comme matériau tel quel à cause d'une trop grande sensibilité à l'eau et de propriétés mécaniques insuffisantes pour des applications telles que l'emballage. Une stratégie consiste à mélanger les polymères afin de combiner les propriétés de chacun des constituants mis en jeu [76].

Les mélanges à base d'amidon plastifié présentent plusieurs avantages : augmentation de l'hydrophobicité, amélioration de la stabilité dimensionnelle. De plus, cette stratégie permet d'incorporer à ces mélanges une fraction d'amidon plastifié importante sans altérer les performances. Enfin, l'intérêt principal est que le polyester peut pallier en partie aux faiblesses de l'amidon plastifié et que l'addition de l'amidon plastifié permet de diminuer le coût de production du matériau tout en conservant un caractère biodégradable.

I.F.1. Mélanges amidon plastifié (AmP)/PLA

Le PLA présente un fort module d'Young et un faible allongement à la rupture, ce qui fait de lui un matériau rigide et cassant. Par contre, l'amidon plastifié présente un faible module d'Young et un fort allongement à la rupture. Ce comportement est caractéristique d'un matériau peu rigide et ductile. Pour ce qui concerne les différents mélanges (Tableau I-6), leurs modules d'Young et leurs contraintes maximales sont comprises entre les valeurs des composants purs (amidon plastifié et PLA). Les valeurs obtenues sont donc en accord avec la loi classique d'additivité des mélanges. En revanche, en ce qui concerne l'allongement à la rupture, certaines valeurs obtenues sont inférieures à une loi d'additivité. Ce phénomène est caractéristique des mélanges non compatibles [77].

Mélange	Module d'Young E (MPa)	Contrainte maximale σ (MPa)	Allongement à la rupture ϵ (%)
AmP	11	1,8	113,0
AmP/PLA10	51	1,1	37,2
AmP/PLA25	132	2,5	9,3
AmP/PLA40	325	4,9	2,1
AmP/PLA75	1556	32,8	4,2
PLA	2050	67,2	9,2

Tableau I-6 : Propriétés mécaniques des mélanges AmP/PLA [77]

I.F.2. Mélanges amidon plastifié (AmP)/Ecoflex®

Le mélange consiste ici à associer l'amidon plastifié à l'Ecoflex qui est un polymère biodégradable plus hydrophobe. Celle-ci permet, entre autre, d'améliorer les propriétés mécaniques et de contre-balancer le caractère hydrophile de l'amidon tout en préservant la biodégradabilité de l'ensemble.

L'Ecoflex est un matériau ductile. De même que pour le mélange précédent, les valeurs de module d'Young et de contrainte maximale sont comprises entre celles des composés seuls. En revanche, contrairement au mélange précédent, il n'apparaît pas de diminution significative de l'allongement à la rupture (Tableau I-7). Ceci semblerait montrer une amélioration de la compatibilité par rapport aux polyesters précédents.

Mélange	Module d'Young E (MPa)	Contrainte maximale σ (MPa)	Allongement à la rupture ε (%)
AmP	11	1,8	113,0
AmP/Ecoflex10	14	1,62	62,2
AmP/Ecoflex25	19	2,2	60,9
AmP/Ecoflex40	24	3,3	458,1
AmP/Ecoflex75	38	8,8	>550
Ecoflex	81	11	>550

Tableau I-7 : Propriétés mécaniques des mélanges AmP/Ecoflex® [77]

I.G. Références bibliographiques

- (1) Plastics Europe (Association of Plastics Manufacturers in Europe). *Plastics in Europe. An analysis of plastics consumption and Recovery in Europe* **2004**.
- (2) ADEME, Note de Synthèse II, *Matériaux polymères biodégradables et applications* **2006**.
- (3) Schroeter, J. *Polymer Degradation and Stability* **1998**, 59, 377-381.
- (4) Klauss, M.; Bidlingmaier, W. *Waste Management* **2004**, 24, 43-51.
- (5) K De Wilde, B. *Gent, Belgium: Organic Waste Systems* **2003**, a.
- (6) ADEME, Note de Synthèse I, *Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables* **2005**.
- (7) Longières, A. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne **2005**.
- (8) Briassoulis, D. *Journal of Polymers and the Environment* **2004**, 12, 65-81.
- (9) Chandra, R.; Rustgi, R. *Progress in Polymer Science* **1998**, 23, 1273-1335.
- (10) Witt, U.; Müller, R.; Deckwer, W. *Journal of Polymers and the Environment* **1997**, 5, 81-89.
- (11) Müller, R. J.; Witt, U.; Rantze, E.; Deckwer, W. D. *Polymer Degradation and Stability* **1998**, 59, 203-208.
- (12) Yamamoto, M.; Witt, U.; Skupin, G.; Beimbom, D.; Müller, R.-J. *Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters: "Ecoflex®"*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**.
- (13) Someya, Y.; Sugahara, Y.; Shibata, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 95, 386-392.
- (14) Witt, U.; Einig, T.; Yamamoto, M.; Kleeberg, I.; Deckwer, W. D.; Müller, R. J. *Chemosphere* **2001**, 44, 289-299.
- (15) Marten, E.; Müller, R.-J.; Deckwer, W.-D. *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 80, 485-501.
- (16) Marten, E.; Müller, R.-J.; Deckwer, W.-D. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 88, 371-381.
- (17) Tsutsumi, C.; Hayase, N.; Nakagawa, K.; Tanaka, S.; Miyahara, Y. *Macromolecular Symposia* **2003**, 197, 431-442.
- (18) Witt, U.; Yamamoto, M.; Seeliger, U.; Müller, R. J.; Warzelhan, V. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1999**, 38, 1438-1442.

- (19) Müller, R.-J.; Kleeberg, I.; Deckwer, W.-D. *Journal of Biotechnology* **2001**, 86, 87-95.
- (20) Witt, U.; Müller, R.-J.; Deckwer, W.-D. *German patent application* **1995**, 1, 08 737.2.
- (21) Witt, U.; Müller, R.-J.; Deckwer, W.-D. *Journal of Polymers and the Environment* **1995**, 3, 215-223.
- (22) Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Ngouajio, M.; Fernandez, R. T. *Chemosphere* **2008**, 71, 942-953.
- (23) Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Ngouajio, M.; Fernandez, R. T. *Chemosphere* **2008**, 71, 1607-1616.
- (24) Ouchi, T.; Ohya, Y. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, 42, 453-462.
- (25) Cha, Y.; Pitt, C. G. *Biomaterials* **1990**, 11, 108-112.
- (26) Kawahima, N.; Ogawa, S.; Obuchi, S.; Matsuo, M.; Yagi, T. *Applications and Commercial Products, 1st edition*, Y.Doï, A.Steinbüchel, Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **2002**, 251–274.
- (27) Gruber, P. R.; O'Brien, M. *Applications and Commercial Products, 1st edition*, Y.Doï, A.Steinbüchel, Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **2002**, 235–250.
- (28) Datta, R.; Tsai, S.-P.; Bonsignore, P.; Moon, S.-H.; Frank, J. R. *FEMS Microbiology Reviews* **1995**, 16, 221-231.
- (29) Gewin, V. *PLoS Biol* **2003**, 1, e8.
- (30) Sawyer, D. J. *Macromolecular Symposia* **2003**, 201, 271-282.
- (31) Dorgan, J. R.; Lehermeier, H. J.; Palade, L.-I.; Cicero, J. *Macromolecular Symposia* **2001**, 175, 55-66.
- (32) Bogaert, J.-C.; Coszach, P. *Macromolecular Symposia* **2000**, 153, 287-303.
- (33) Drumright, R. E.; Gruber, P. R.; Henton, D. E. *Advanced Materials* **2000**, 12, 1841-1846.
- (34) Miyata, T.; Masuko, T. *Polymer* **1998**, 39, 5515-5521.
- (35) Hiljanen-Vainio, M.; Varpomaa, P.; Seppälä, J.; Törmälä, P. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, 197, 1503-1523.
- (36) Migliaresi, C.; De Lollis, A.; Fambri, L.; Cohn, D. *Clinical Materials* **1991**, 8, 111-118.
- (37) Hartmann, M. H.; Whiteman, N. "TAPPI Polymers, Laminations, & Coatings Conference", Chicago, IL, United States **2000**, 467–474.

- (38) Södergård, A.; Stolt, M. *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 1123-1163.
- (39) Garlotta, D. *Journal of Polymers and the Environment* **2001**, 9, 63-84.
- (40) Vink, E. T. H.; Rábago, K. R.; Glassner, D. A.; Gruber, P. R. *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 80, 403-419.
- (41) Tsuji, H.; Ikada, Y. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, 197, 3483-3499.
- (42) Ikada, Y.; Tsuji, H. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, 21, 117-132.
- (43) Farrell, R. E.; Adamczyk, T. J.; Broe, D. C.; Lee, J. S.; Briggs, B. L.; Gross, R. A.; McCarthy, S. P.; Goodwin, S. In *Biopolymers from Polysaccharides and Aggroproteins*; American Chemical Society **2001**, 786, 337-375.
- (44) Tsuji, H.; Echizen, Y.; Nishimura, Y. *Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, 1128-1137.
- (45) Tsuji, H.; Echizen, Y.; Saha, S. K.; Nishimura, Y. *Macromolecular Materials and Engineering* **2005**, 290, 1192-1203.
- (46) Ikada, E. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **1997**, 10, 265-270.
- (47) Benicewicz, B. C.; Hopper, P. K. *Bioactive and Compatible Polymers* **1990**, 5, 453-472.
- (48) Rabetafika, H. N.; Paquot, M.; Dubois, P. *Biotechnologie, Agronomie Société et Environnement* **2006**, 10, 185-196.
- (49) Wyart, D. *Techniques de l'Ingénieur* **2007**
- (50) Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S. *International Journal of Biological Macromolecules* **1998**, 23, 85-112.
- (51) Ellis, R. P.; Cochrane, M. P.; Dale, M. F. B.; Duffus, C. M.; Lynn, A.; Morrison, I. M.; Prentice, R. D. M.; Swanston, J. S.; Tiller, S. A. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **1998**, 77, 289-311.
- (52) Zobel, H. F. *Starch* **1988**, 40, 44.
- (53) Hizukuri, S. *Carbohydrate Research* **1986**, 147, 342-347.
- (54) Gallant, D. J.; Bouchet, B.; Baldwin, P. M. *Carbohydrate Polymers* **1997**, 32, 177-191.
- (55) Gallant, D. J.; Bouchet, B. *Journal of Food Microstructure* **1986**, 5, 141-155.
- (56) Buleon, A.; Le Bail, P.; Colonna, P.; Bizot, H. Reid, D. S. (ed.): *The Properties of Water in Foods ISOPOW 6* **1998**, 160-178.

- (57) Jenkins, P. J.; Donald, A. M. *International Journal of Biological Macromolecules* **1995**, 17, 315-321.
- (58) Van Soest, J.J.G. Thèse de doctorat, Université d'Utrecht (Pays-Bas) **1996**.
- (59) Poutanen, K.; Forsell, P. *TRIP* **1996**, 4, 128-132.
- (60) Tomka, I. *Advances in Experimental Medicine and Biology* **1991**, 302, 627-637.
- (61) Averous, L. **2004**, 44, 231-274.
- (62) Gontard, N.; Guilbert, S.; Cuq, J.-L. *Journal of Food Science* **1993**, 58, 206-211.
- (63) Lawton, J. W.; Fanta, G. F. *Carbohydrate Polymers* **1994**, 23, 275-280.
- (64) Mali, S.; Karam, L. B.; Ramos, L. P.; Grossmann, M. V. r. E. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2004**, 52, 7720-7725.
- (65) García, M. A.; Martino, M. N.; Zaritzky, N. E. *Scanning* **1999**, 21, 348-353.
- (66) García, M. A.; Martino, M. N.; Zaritzky, N. E. *Starch - Stärke* **2000**, 52, 118-124.
- (67) Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; Garcia, M. A.; Martino, M. N.; Zaritzky, N. E. *Carbohydrate Polymers* **2002**, 50, 379-386.
- (68) Averous, L.; Moro, L.; Dole, P.; Fringant, C. *Polymer* **2000**, 41, 4157-4167.
- (69) Du, Y.-L.; Cao, Y.; Lu, F.; Li, F.; Cao, Y.; Wang, X.-L.; Wang, Y.-Z. *Polymer Testing* **2008**, 27, 924-930.
- (70) Zhu, H.J.; Liang, Y.X.; Li, Y.Z.; Yan, C.T. *Hua xue tong bao* **1999**, 13, 108.
- (71) Bertolini, A. C.; Mestres, C.; Raffi, J.; Buleon, A.; Lerner, D.; Colonna, P. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2001**, 49, 675-682.
- (72) Fiedorowicz, M.; Tomasik, P.; You, S.; Lim, S.-T. *Starch - Stärke* **1999**, 51, 126-131.
- (73) Merlin, A.; Fouassier, J.-P. *Die Makromolekulare Chemie* **1981**, 182, 3053-3068.
- (74) Delville, J.; Joly, C.; Dole, P.; Bliard, C. *Carbohydrate Polymers* **2002**, 49, 71-81.
- (75) Swanson, C. L.; Fanta, G. F.; Salch, J. H. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 49, 1683-1693.
- (76) Utracki, L.A. *Eds Hanser, Munich* **1989**.
- (77) Schwach, E. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne **2004**.

Chapitre II : Partie Expérimentale

II.A. Matériaux utilisés

II.A.1. Commerciaux

Nous avons utilisé des matrices polymères commercialisées par Cargill Dow, BASF et Ire chemical : Le poly (lactique acide) (PLA) et des copolyesters (Enpol G8060®, Ecoflex® et l'Ecovio®).

Un grade de PLA Natureworks de chez Cargill Dow a été étudié. Les informations relatives à la structure de ce PLA n'étaient pas disponibles mais néanmoins l'échantillon a été référencé dans une publication scientifique [58], selon laquelle il est constitué à 92% d'unité lactide L et à 8% d'unité lactide D, sa masse moléculaire en poids est égale à 74 000 g.mol⁻¹.

L'Ecoflex® et l'Enpol G8060® sont des copolyesters aliphatiques aromatiques. L'Ecovio® un mélange de PLA et d'Ecoflex®, les deux sont commercialisés par BASF. La formule chimique de l'Ecoflex® n'est pas totalement communiquée, mais il a été montré que ce copolyester présente de bonnes propriétés mécaniques et thermiques pour une concentration molaire en acide téréphtalique supérieure à 35% (par rapport à la quantité totale d'acide). Son taux de biodégradation diminue fortement pour une concentration supérieure à 55%. Le choix du rapport aliphatique sur aromatique lors de la synthèse s'avère dès lors important. Pour une concentration molaire en acide téréphtalique comprise entre 35 et 55 %, le copolyester présente un bon compromis entre la biodégradabilité et les propriétés d'utilisation [1]. La nature de PLA et Ecoflex® contenus dans l'Ecovio® également n'est pas connue.

Des Biocompounds ont également fait l'objet de cette étude, dont le caractère biodégradable est garanti par le fabricant. Ils se composent principalement de l'une des matrices thermoplastiques ci-dessus et de céréales ou amidon plastifiés.

Le tableau II-1 indique les valeurs des températures de transition relevées en analyse DSC pour les différentes matrices thermoplastiques.

	PLA	Ecoflex®	Ecovio®	Enpol G8060®
T_g (°C)	58	-26	-32 61	-32
T_f (°C)	153	122	120	128

Tableau II-1 : Valeurs des températures de transition (T_g et T_f) pour les différentes matrices étudiées

II.A.2. Synthétisés en laboratoire

Un ensemble de (co)polyesters comportant des unités aliphatiques, cycliques et/ou aromatiques, ont été synthétisés par le Département de chimie appliquée et de science des matériaux de l'Université Technologique de Bologne. L'intérêt qu'ils présentent est un contrôle de leur structure chimique, de leur microstructure, de leur pureté et de leur caractérisation. Ils constituent des matériaux modèles qui permettront d'appréhender les relations structure/propriétés (durabilité, biodégradation) [2-5].

II.A.2.1. Homopolymère aliphatique (4-12)

L'homopolymère aliphatique, dont la structure est présentée sur la figure II-1, a une masse molaire de 72400 g/mol. Il est synthétisé à partir du butanediol et de l'acide dodécanoïque. Sa température de transition vitreuse T_g est de -32°C, sa température de fusion vaut 78°C.

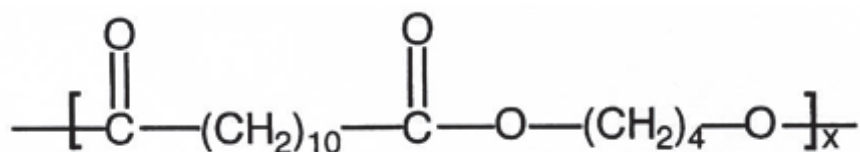


Figure II-1 : Structure de l'homopolymère aliphatique (4-12)

II.A.2.2. Homopolymères cyclique (PBCHD)

Les homopolymères cycliques, dont la structure est présentée sur la figure II-2, ont une masse molaire de l'ordre de 78000 g/mol. Il est synthétisé à partir de butanediol et d'acide cyclohexane-1,4-dicarboxylique, ou composé d'unités monomères

résultant de la condensation du butanediol et de l'acide cyclohexane-1,4-dicarboxylique. Sa température de transition vitreuse $T_g = 35^\circ\text{C}$, son aptitude à la cristallisation dépend fortement de la stéréochimie des unités cycliques. Ainsi la température de fusion varie d'environ 70 à 160°C quand le taux d'unité trans passe de 50 à 90% .

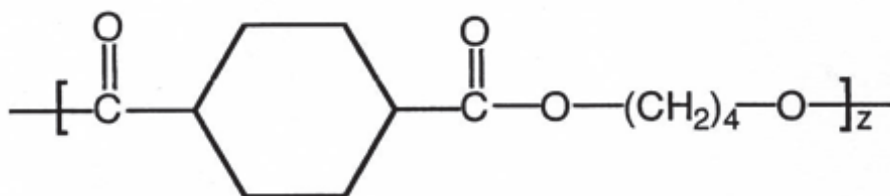


Figure II-2 : Structure de l'homopolymère cyclique (PBCHD)

II.A.2.3. Copolymère cyclique ((4-12)/PBCHD-30/70)

Le copolymère cyclique, dont la structure est présentée sur la figure II-3, a une masse molaire de 71300 g/mol . Il est synthétisé à partir de butanediol, d'acide dodécanoïque et d'acide cyclohexane-1,4-dicarboxylique ou composé d'unités monomères résultant de la condensation du butanediol, de l'acide dodécanoïque et de l'acide cyclohexane-1,4-dicarboxylique. Ses températures de transition vitreuse et de fusion sont égales à : $T_g = -18^\circ\text{C}$, $T_f = 117^\circ\text{C}$.

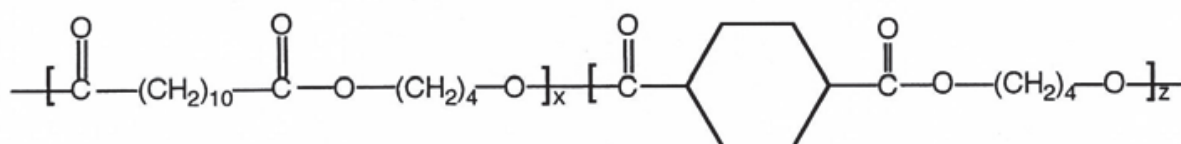


Figure II-3 : Structure du copolymère cyclique ((4-12)/PBCHD-30/70)

Avec $x/z = 30/70$

II.A.2.4. Copolymère aliphatique-aromatique ((4-12)/PBT-30/70)

Le copolymère aliphatique-aromatique, dont la structure est présentée sur la figure II-4, a une masse molaire de 96000 g/mol . Il est synthétisé à partir de butanediol, d'acide dodécanoïque et d'acide téréphtalique, ou composé d'unités monomères résultant de la condensation du butanediol, de l'acide dodécanoïque et de l'acide téréphtalique. Ses températures de transition vitreuse et de fusion sont égales à :

$T_g = 10^\circ\text{C}$, $T_f = 188^\circ\text{C}$.

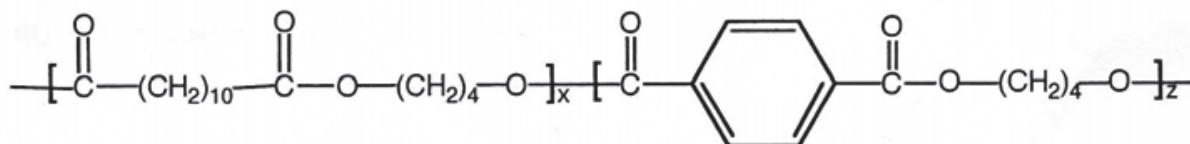


Figure II-4 : Structure du copolymère aliphatique-aromatique ((4-12)/PBT-30/70)

Avec $x/z = 30/70$

II.B. Préparation des échantillons, mise en oeuvre

Sauf indication contraire, les films de polymère ont été obtenus à partir de granulés (ou poudre pour les échantillons de laboratoire) par compression entre deux feuilles de téflon. Ces feuilles sont ensuite placées entre deux plaques métalliques qui sont elles-mêmes disposées entre les deux plateaux d'une presse hydraulique manuelle. Ces plateaux ont préalablement été chauffés à une température suffisamment supérieure à la température de fusion de chaque échantillon. La pression a été ajustée à 200 bars pendant 30 secondes. Les films ont été refroidis à température ambiante.

II.C. Dispositifs de photovieillissement

II.C.1. Enceinte de photovieillissement accéléré

Les échantillons sont soumis à un vieillissement UV accéléré pour reproduire le vieillissement climatique naturel en accélérant la cinétique de photooxydation sans déformer les mécanismes. Il existe différents dispositifs développés par le Laboratoire, nous avons utilisé une enceinte elliptique de type SEPAP (Service d'Etude du Photovieillissement Accéléré des Polymères) [6,7].

Cette enceinte comporte une lampe moyenne pression à vapeur de mercure 400W qui émet un spectre de raies (Figure II-5) à des longueurs d'onde $\lambda > 300\text{nm}$. Les échantillons dans leur porte-échantillon sont placés sur une tourelle cylindrique animée d'un mouvement de rotation circulaire uniforme. La distance des lampes aux surfaces des échantillons est de 20 cm. La température à la surface des échantillons est contrôlée et régulée à l'aide d'une sonde qui commande le fonctionnement d'un ventilateur permettant l'évacuation de la chaleur produite par la lampe. Pour notre travail, ces irradiations ont été menées à 60°C

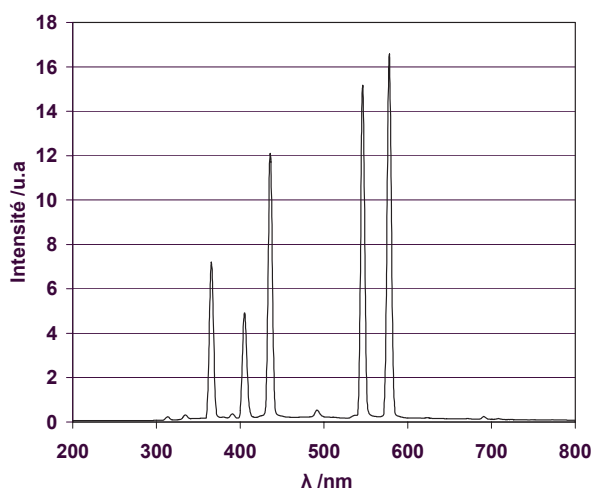


Figure II-5 : Distribution spectrale d'une lampe à vapeur de mercure

II.C.2. Photovieillissement en conditions naturelles

Les échantillons sont vieillis sous conditions naturelles, placés en direction du sud avec un angle de 45° par rapport au sol à Clermont-Ferrand (Latitude: 45.783333/Longitude: 3.083333). Le tableau II-2 indique l'irradiation globale incidente et la température min/max pour Clermont-Ferrand selon (<http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/apps4/pvest.php>).

Mois	Jan	Fev	Mar	Avr	Mai	Jun	Jul	Aoû	Sep	Oct	Nov	Dec
H(45)*	2000	2780	4160	4760	4580	5200	5730	5390	4840	3320	2390	1650
T _{min} (°C)	-1	0	2	4	8	11	13	13	10	7	3	0
T _{max} (°C)	7	9	12	15	19	23	25	25	22	17	11	7

* H(45): Irradiation journalière à l'inclinaison 45° (Wh/m²)

Tableau II-2 : l'irradiation globale et la température min/max annuelle à Clermont-Ferrand

II.D. Techniques analytiques

II.D.1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Cette méthode repose sur l'étude des échanges thermiques entre un échantillon et une référence soumis au même programme de température. La mesure est basée sur la différence d'énergie à fournir pour maintenir l'échantillon à la même température que la référence [8].

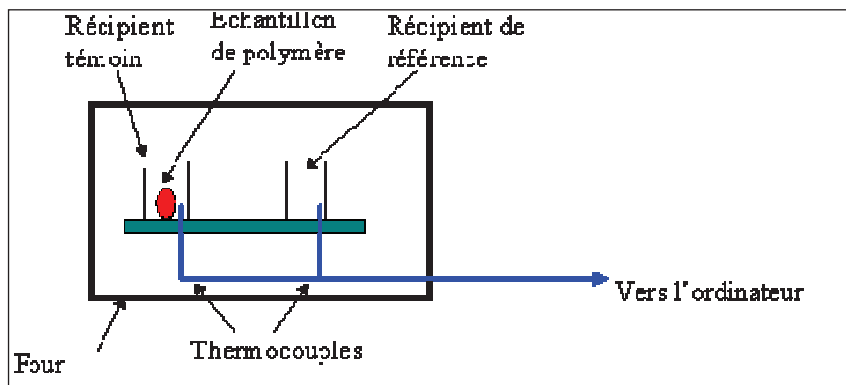


Figure II-6 : Représentation schématique de l'appareil DSC

Les transitions physiques ou les réactions chimiques mettant en jeu des phénomènes calorifiques endo- ou exothermiques peuvent ainsi être mises en évidence. En ce qui concerne les polymères, les principales transitions envisagées sont :

- La transition vitreuse, rendant compte d'une augmentation de capacité calorifique C_p lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Cela se traduit par un changement de ligne de base sur le thermogramme. Cette transition ne concerne que la partie amorphe du polymère.
- La cristallisation, se traduisant par une augmentation du flux de chaleur qui rend compte de l'énergie fournie par le polymère lors de la formation des cristaux (ordonnancement de chaînes). Le thermogramme laisse apparaître un pic exothermique.
- La fusion rend compte de la fusion de la partie cristalline du polymère. Un pic endothermique se manifestera sur le thermogramme.

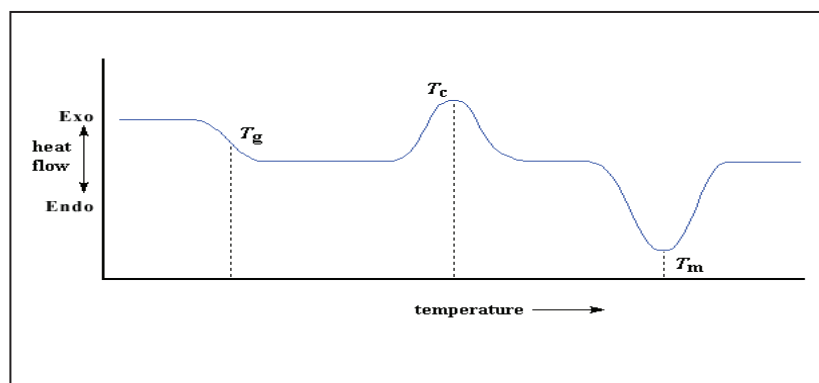


Figure II-7 : Courbe type obtenue par DSC : T_g - température de transition vitreuse, T_c - température de cristallisation, T_m - température de fusion

Les appareils utilisés sont DSC 822^e et DSC 30 commercialisés par Mettler Toledo. La prise d'essai est d'environ 10 milligrammes et placée dans des capsules en aluminium munies de couvercle et serties à l'aide d'une presse. Les couvercles sont percés pour permettre le balayage d'un flux constant d'azote d'environ 60 mL.min⁻¹ à la surface de l'échantillon et éviter les surpressions causées par des dégagements éventuels de produits volatils.

La programmation de T°C employée est constituée de trois segments dynamiques, segment 1 (chauffe) de T1 à T2, segment 2 (refroidissement) de T2 à T1 et segment 3 (chauffe) de T1 à T2 avec une vitesse de +10°C.min⁻¹.

La première chauffe est effectuée de manière à libérer le matériau des contraintes emmagasinées dans son passé thermique. Le refroidissement permet la cristallisation. Et la dernière chauffe permet de visualiser nettement la transition vitreuse (T_g) et la fusion (T_m). Cependant, il faut être prudent lors de l'analyse car la cristallisation peut être notablement différente de celle du matériau à l'origine et donc, la température de fusion du troisième segment peut être légèrement supérieure.

Nous ne tiendrons compte que des segments 2 et 3 dans la plupart de nos analyses car la première chauffe conduit à un thermogramme difficile à interpréter, beaucoup de « bruit ».

II.D.2. Suivi de l'évolution moléculaire par Rhéologie à l'état fondu

II.D.2.1. Généralité sur la rhéologie

La rhéologie est une des techniques les plus utilisées pour déterminer les propriétés mécaniques des polymères. On peut l'utiliser pour connaître les propriétés d'écoulement et de déformation.

En effet, on peut par cette méthode découpler le caractère visqueux et le caractère élastique du matériau. Elle permet l'étude de systèmes complexes, intermédiaires entre le solide élastique et le fluide newtonien. Ce qui est particulièrement intéressant pour des matériaux viscoélastiques comme les polymères.

En régime dynamique, le matériau est soumis à une déformation sinusoïdale $\gamma^*(t)$, d'amplitude γ_0 . Si cette amplitude est suffisamment faible pour que la réponse soit

linéaire, la contrainte résultante $\sigma^*(t)$ est également sinusoïdale d'amplitude σ_0 et de même pulsation que la déformation.

$$\gamma^* = \gamma_0 \exp i \omega t$$

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp i(\omega t + \delta)$$

Pour un matériau viscoélastique, l'angle de perte δ qui représente le déphasage entre σ et γ est compris entre 0 et $\pi/2$ selon que le comportement de l'échantillon se rapproche plus ou moins d'un solide élastique ($\delta \rightarrow 0$) ou d'un liquide ($\delta \rightarrow \pi/2$). A partir de $\sigma^*(\omega)$ et $\gamma^*(\omega)$, on peut définir le module complexe de cisaillement $G^*(\omega)$ [9].

$$G^*(\omega) = \gamma^* / \sigma^* = G'(\omega) + i G''(\omega)$$

La partie réelle $G'(\omega)$ de ce module est appelée module élastique ou module de conservation et $G'(\omega)$ représente la composante élastique du milieu proportionnelle à l'énergie emmagasinée dans le matériau. La partie imaginaire $G''(\omega)$ est appelée module visqueux ou module de perte, c'est la composante visqueuse du milieu proportionnelle à l'énergie dissipée (énergie dispensée sous forme d'écoulement visqueux). On peut alors définir $\tan \delta$ comme le facteur de perte. La détermination des modules G' et G'' d'un milieu macromoléculaire en fonction de la fréquence de sollicitation permet de caractériser le comportement viscoélastique du milieu et renseigne sur sa structure moléculaire. Le module G^* dépend par exemple des mouvements des segments de chaîne, de la durée de vie des enchevêtrements et de la densité des zones de jonction.

Ainsi, les propriétés rhéologiques sont très sensibles à toute évolution de la structure moléculaire du matériau. En particulier les grandeurs rhéologiques déterminées dans la zone terminale (viscoélasticité à l'état fondu) rendant compte de l'évolution physique (paramètre moléculaire) du matériau au cours de son vieillissement UV [10]. La figure II-8 montre la variation du module complexe d'un matériau polymère, découpé en ses deux composantes viscoélastiques, en fonction de la fréquence angulaire de sollicitation.

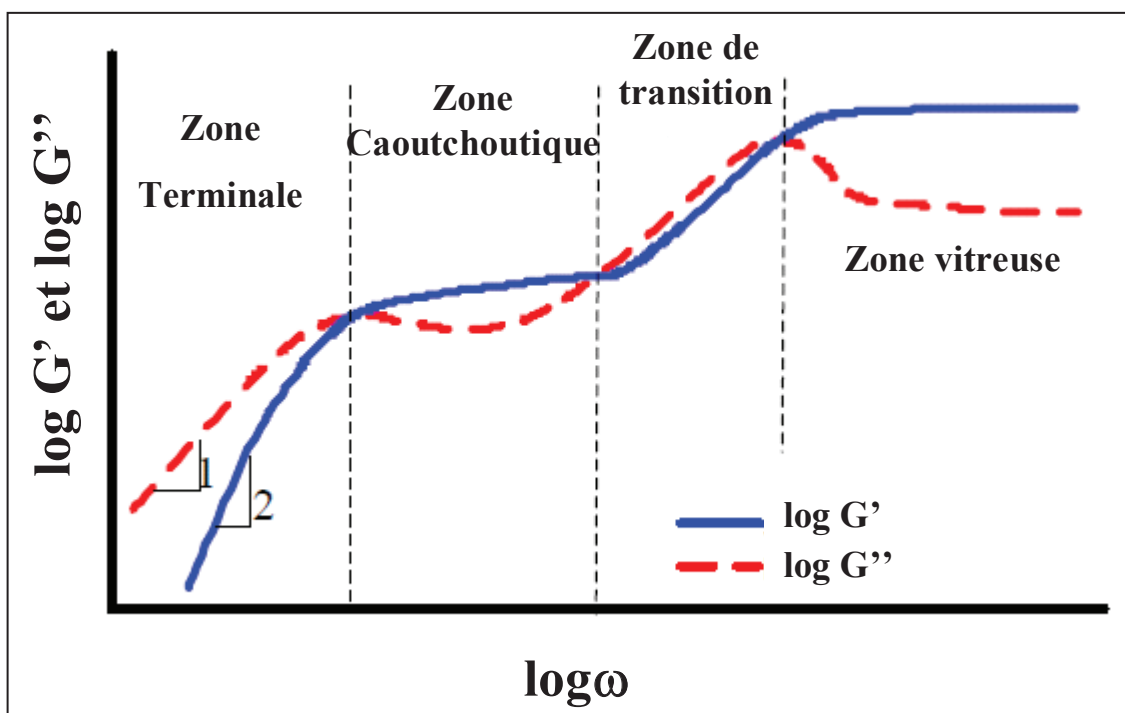


Figure II-8 : modules G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire

4 zones sont alors déterminées [11] :

- À basse fréquence, la composante visqueuse l'emporte sur la composante élastique : le comportement du polymère est proche de celui d'un liquide (zone terminale ou zone d'écoulement).
- À haute fréquence, la situation s'inverse au-delà d'un point de croisement des modules, le comportement étant alors celui d'un matériau élastique. Le module de conservation tend vers un plateau dont la valeur est celle du plateau caoutchoutique qui caractérise le degré d'enchevêtrements des chaînes.
- Zone de transition, les modules croissent avec des petites variations à la fréquence
- Zone vitreuse qui décrit le comportement du matériau à vitesse élevée, le milieu devient un solide élastique dont le mouvement moléculaire est très lent : le système semble quasi figé.

II.D.2.2. Description de l'appareil

Le rhéomètre utilisé est un ARES-Rheometric Scientific (avec le logiciel TA ORCHESTRATOR). Ce rhéomètre travaille à déformation imposée, est destiné à évaluer les propriétés viscoélastiques des matériaux. Les rhéomètres à déformation

contrôlée utilisent un moteur pour soumettre l'échantillon à une déformation et un capteur séparé pour mesurer la contrainte induite dans l'échantillon.

Nous travaillons en cisaillement avec des plateaux parallèles de 8mm de diamètre et entrefer d'environ 1mm (Figure II-9) à température fixée légèrement au-dessus de la température de fusion de chaque matériau. Les valeurs de l'amplitude de la déformation ont été vérifiées afin de s'assurer que toutes les mesures ont été effectuées dans le domaine de viscoélasticité linéaire, un balayage de fréquences allant de 0,1 à 100 rad/s a été réalisé.

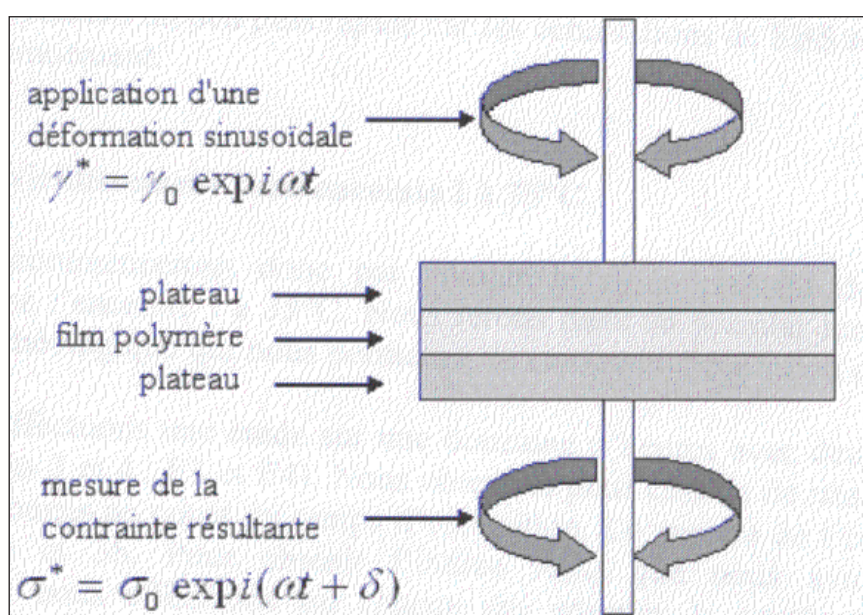


Figure II-9: schéma des plateaux du rhéomètre

II.D.2.3. Traitement des résultats

Au cours du photovieillissement, coupures de chaînes et/ou recombinaisons sont observées de façon compétitive. Généralement, l'une de ces réactions est prédominante et définit le comportement global du matériau sous exposition UV.

Les coupures de chaînes conduisent à une plus grande mobilité moléculaire (diminution des masses) et se traduisent par un renforcement du caractère visqueux du matériau. Le diagramme de Cole-Cole est un outil adapté à leur mise en évidence et quantification.

Au contraire, les recombinaisons génèrent des liaisons covalentes interchaînes susceptibles de conduire à la formation d'un réseau tridimensionnel (réticulation). Ce

phénomène se traduit par un renforcement du caractère élastique du matériau. Notamment en cas de réticulation du polymère on va assister à un changement de phase, que l'on appelle la gélification. En effet les liaisons fortes interchaînes qui se forment donnent naissance à des macromolécules réparties dans deux phases :

- Les petites macromolécules non liées constituent la fraction sol qui comme son nom l'indique est soluble.
- Les macromolécules les plus grosses forment la fraction gel qui est insoluble.

Lors de la réticulation, la gélification correspond à la transition de phase sol/gel. On peut alors définir le temps de gel t_{gel} , comme étant le temps critique d'exposition en vieillissement pour lequel on observe la transition sol-gel [12-14].

II.D.2.3.1. Diagramme de Cole-Cole

La viscosité dynamique complexe est une mesure de la résistance générale du matériau à l'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement. Elle s'exprime suivant :

$$\eta^* = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$$

D'où découlent les relations :

$$\eta' = \frac{G'(\omega)}{\omega}$$

$$\eta'' = \frac{G''(\omega)}{\omega}$$

Le diagramme de Cole-Cole représente la viscosité dans le plan complexe ($\eta''(\omega)$ en fonction de $\eta'(\omega)$) en repère orthonormé (Figure II-10).

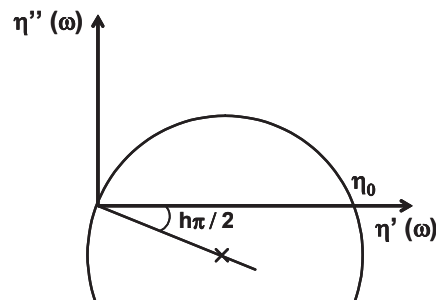


Figure II-10 : Représentation de Cole-Cole

Ceci conduit à un arc de cercle qui passe par l'origine et le point d'intersection avec l'axe des abscisses donne la viscosité à cisaillement nul η_0 ou viscosité Newtonienne :

$$\eta_0 = |\eta^*|_{\omega \rightarrow 0} = |\eta'|_{\omega \rightarrow 0}$$

La viscosité Newtonien constitue une mesure de la masse moléculaire d'un polymère, puisque :

$$\eta_0 = K \cdot (M_w)^a$$

$a = 3,4$ pour les polymères de haute masse moléculaire.

Ainsi, des variations de viscosité permettront de mettre en évidence des variations de longueur des chaînes macromoléculaires. Etant donné la puissance affectée à la masse, une petite variation de masse moléculaire moyenne engendrera une variation de viscosité de grande amplitude.

Selon le diagramme Cole-Cole, le paramètre appelé h est un indicateur de la largeur de la distribution des masses moléculaires. Il caractérise l'excentricité par rapport à l'axe des réels et peut être déterminé par l'angle entre l'axe des abscisses et le rayon de l'arc de cercle passant par l'origine ; cet angle vaut en fait $h\pi/2$. Le paramètre h intervient dans l'expression analytique de la viscosité dynamique proposée par K.S. Cole et R.H. Cole [15-17] :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{1 + (j\omega\lambda_m)^{1-h}}$$

Où λ_m est le temps de relaxation moyen ; il correspond à l'inverse de la fréquence pour laquelle :

$$\eta' = \frac{\eta_0}{2}$$

II.D.2.3.2. Identification du point de gel

La gélification est un phénomène par lequel un matériau subit une transition de phase de l'état sol à l'état gel due à la réticulation du polymère. Winter et Chambon ont montré que le module élastique ($G' \propto \omega^{n'}$) et le module visqueux ($G'' \propto \omega^{n''}$) présentent un comportement selon une loi puissance avec un exposant commun ($n=n'=n''$) au point de gel [18,19]. Cette définition de la transition sol-gel implique que $\tan \delta$ perd sa dépendance à la fréquence et converge au point de gel. Par conséquent, l'indépendance de fréquence de la tangente de l'angle de phase a été largement utilisée pour déterminer le point de gel de polymères réticulés [20,21]. Nous avons déterminé le temps de gel en traçant les exposants viscoélastiques n' et n'' ($G' \propto \omega^{n'}$, $G'' \propto \omega^{n''}$), obtenus à partir des lois de dépendance en fréquence de G' (ω) et G'' (ω) en fonction du temps d'exposition. Les valeurs de n' et n'' diminuent en cours de photooxydation et les courbes se croisent ($n'=n''=n$) pour un temps d'exposition critique, c'est le temps de gel (t_{gel}).

II.D.3. Détermination du caractère hydrophile/Mouillabilité : Goniométrie

Le goniomètre mesure l'angle de contact à l'interface entre une goutte de liquide et la surface du substrat sur laquelle elle est déposée. La tension de surface est caractéristique d'une interface donnée et est reliée à la force des liaisons entre particules à la surface d'un matériau. Plus ces liaisons sont fortes, plus la tension de surface est importante. Dans notre cas, on s'intéresse à une interface gaz/liquide/solide (air/eau/film plastique). Pour un liquide la tension de surface peut être considérée comme une force de contraction qui assure une cohésion des molécules entre elles. De même, les surfaces solides ont-elles une énergie libre de surface qui peut être considérée comme une force d'attraction qui essaie de s'opposer à la force de contraction du liquide. La combinaison de la tension de surface d'un liquide et de l'énergie libre de surface du solide génère l'angle de contact. Le mouillage total est obtenu quand l'énergie libre de surface est égale ou supérieure à la tension de surface. Dans ce cas, l'angle de contact est voisin de zéro. Une goutte d'un liquide de très forte tension de surface déposée sur un matériau de faible énergie de surface fait un angle de contact relativement élevé dont mouillage

faible. De façon générale si l'angle de contact est supérieur à 90° , nous considérons que le matériau n'est pas mouillable. L'appareil utilisé est KSV Instruments, modèle CAM 101 (Figure II-11), l'eau distillée a été utilisée comme liquide pour tous les films polymères testés à température ambiante, afin d'évaluer leur caractère hydrophile et son évolution en cours de photovieillissement.

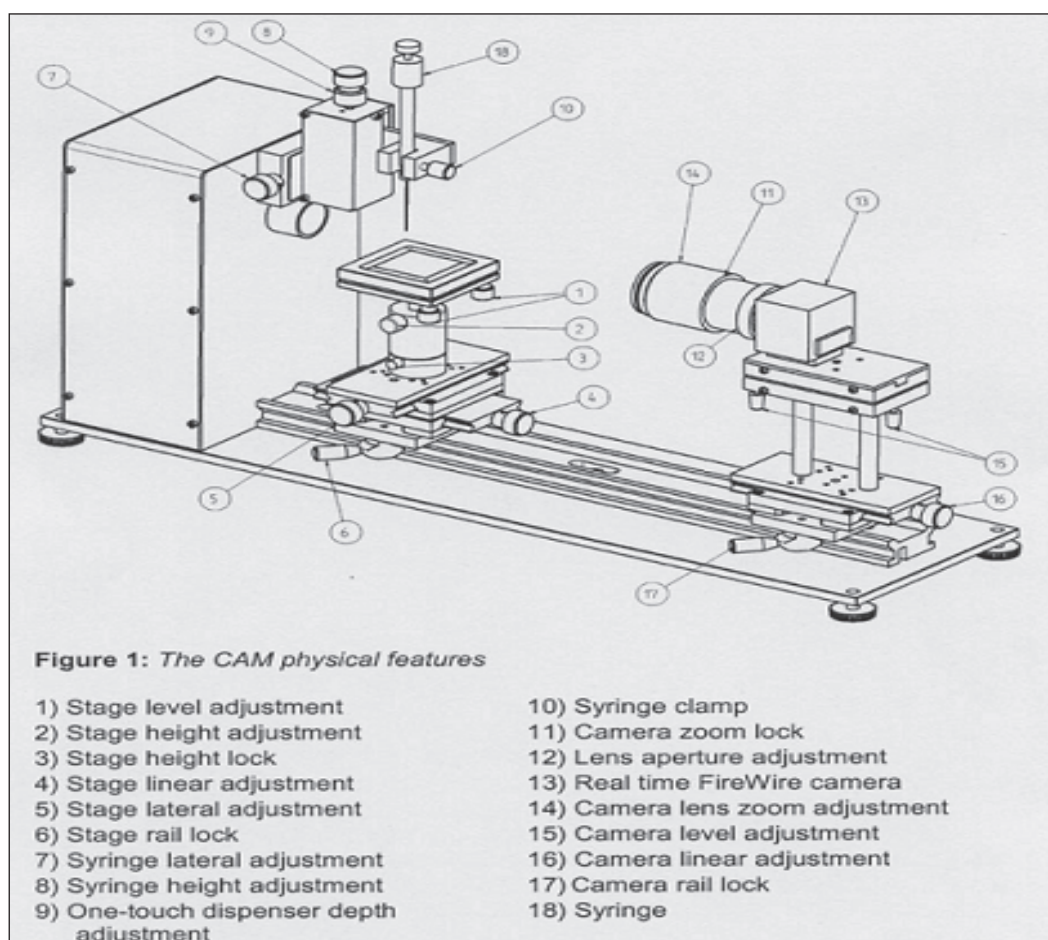


Figure II-11: Description de l'appareil goniomètre

II.D.4. La résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une méthode de spectroscopie sous champ magnétique. Grâce à sa spécificité et sa grande sensibilité, elle permet une détection directe de toutes espèces paramagnétiques (radicaux, éléments de transition, défauts de structure...). Celles-ci sont caractérisées par la présence d'un électron non apparié sur la couche de valence. Il en résulte

qu'elles possèdent une propriété magnétique intrinsèque, le paramagnétisme de spin.

Son principe repose sur l'effet Zeeman. Soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur intense H , les niveaux d'énergie de spin se séparent puis, sous l'action d'un second champ magnétique perpendiculaire au premier, un photon d'énergie $h\nu$ est absorbé ce qui correspond à la condition de résonance :

$$h\nu = E_f - E_i = g\mu_B H \text{ (dans le cas d'un électron célibataire)}$$

Où :

- g : facteur de Landé.
- μ_B (ou β) : magnéton de Bohr.
- H : valeur du champ magnétique à la condition de résonance.

Chaque signal ainsi enregistré est caractéristique de l'élément paramagnétique et de son environnement proche (sphère de coordinance).

Donc la RPE permet d'évaluer en particulier tout radical stable dans les conditions d'analyse de façon non destructive [22]. D'autre part, la forme et la largeur du signal obtenu sont directement liées à la mobilité de l'espèce considérée. Ceci constitue la base de la technique des sondes paramagnétiques en RPE que nous appliquons à l'étude de la photooxydation des polymères.

Les espèces radicalaires générées par irradiation ne peuvent pas être suivies par RPE car leur durée de vie est trop courte [23]. On utilise alors une méthode qui consiste à faire diffuser dans la matrice polymère une sonde paramagnétique (radical nitroxyde stable).

Un spectre de RPE qui révèle uniquement la présence de centres paramagnétiques, ne comporte généralement pas qu'une seule raie, il peut présenter une structure résultant de l'interaction hyperfine de l'électron avec des noyaux porteurs de moment magnétique. Le nombre de raies hyperfines est de $2I+1$ (I étant le nombre quantique de spin nucléaire) et correspond au nombre d'orientations possibles du spin nucléaire dont chacune détermine un champ local particulier au niveau de l'électron. Le radical NO^\bullet , par exemple, présente un triplet hyperfin à cause du spin nucléaire de l'azote ($I=1$). Le nombre de raies permet de déterminer le nombre et la nature des noyaux avec lesquels interagit l'électron non apparié. De plus, la valeur de la constante hyperfine (distance entre deux raies hyperfines consécutives) donne de

précieux renseignements sur l'orbitale moléculaires de l'électron célibataire [17]. Les spectres caractéristiques des radicaux nitroxyde sont donnés (Figure II-12) et révèlent la mobilité du milieu [24,25].

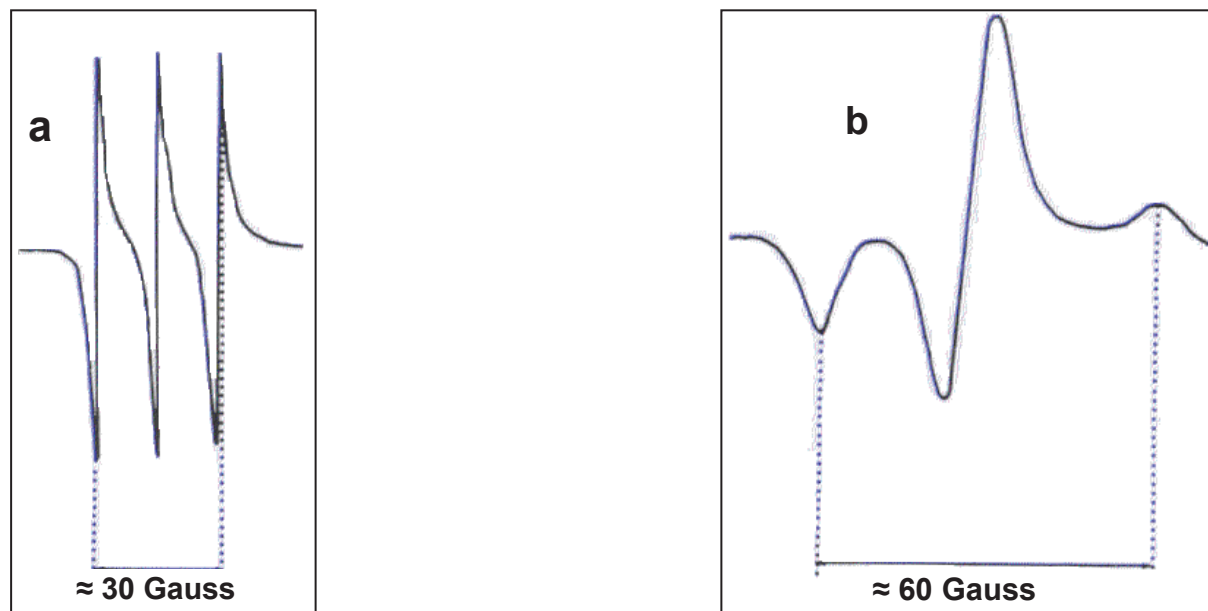


Figure II-12 : Spectres RPE caractéristiques des radicaux nitroxyde.

(a)= correspond au spectre typique d'un radical mobile dans un milieu liquide (faible viscosité)

(b)= correspond au spectre d'un radical immobilisé dans une structure solide (forte viscosité)

La technique des sondes paramagnétiques en RPE exige l'inclusion de la sonde dans la matrice polymère. Le procédé de l'inclusion consiste à préparer une solution de sonde à la concentration fixée de 10^{-3} mol/l dans un solvant adapté (un non solvant du polymère) et réaliser le trempage des films de polymères dans cette solution, à température ambiante. L'échantillon est par la suite rincé avec le solvant (pour éliminer toutes traces de molécule sondes qui pourraient se trouver en surface). L'échantillon est prêt à être analysé. En cas de difficulté, l'inclusion peut être activée en chauffant dans un bain marie autour de 45°C.

Pour l'enregistrement des spectres RPE un spectromètre Bruker EMX de bande X continu a été utilisé avec les conditions suivantes : le centre du champ magnétique est fixé à 3425 G, puissance de la micro-onde 2.007 mW, fréquence de la micro-onde 9,6 GHz, temps de conversion 40.96 ms, le temps constant 163.84 ms, modulation de fréquence 100 kHz, modulation d'amplitude 1.0 G, résolution 1024 points, température ambiante.

Dans le cadre de notre étude le 3 carbamoyl- 2, 2, 5,5-tetramethyl-3-pyrolin-1-yloxy est fait d'une grande capacité de diffusion dans le PLA, à l'état initial comme après exposition aux UV. Les conditions d'inclusion sont : solution dans le méthanol à 45°C pendant 2 heures.

Le spectre enregistré à temps initial est donné dans la figure II-13 et s'interprète comme la superposition de 2 spectres : 3 raies fines majoritaires traduisant la grande mobilité de la sonde dans la matrice, et un spectre élargi indiquant la diffusion de la sonde dans des zones de faible mobilité (hautes masses moléculaires).

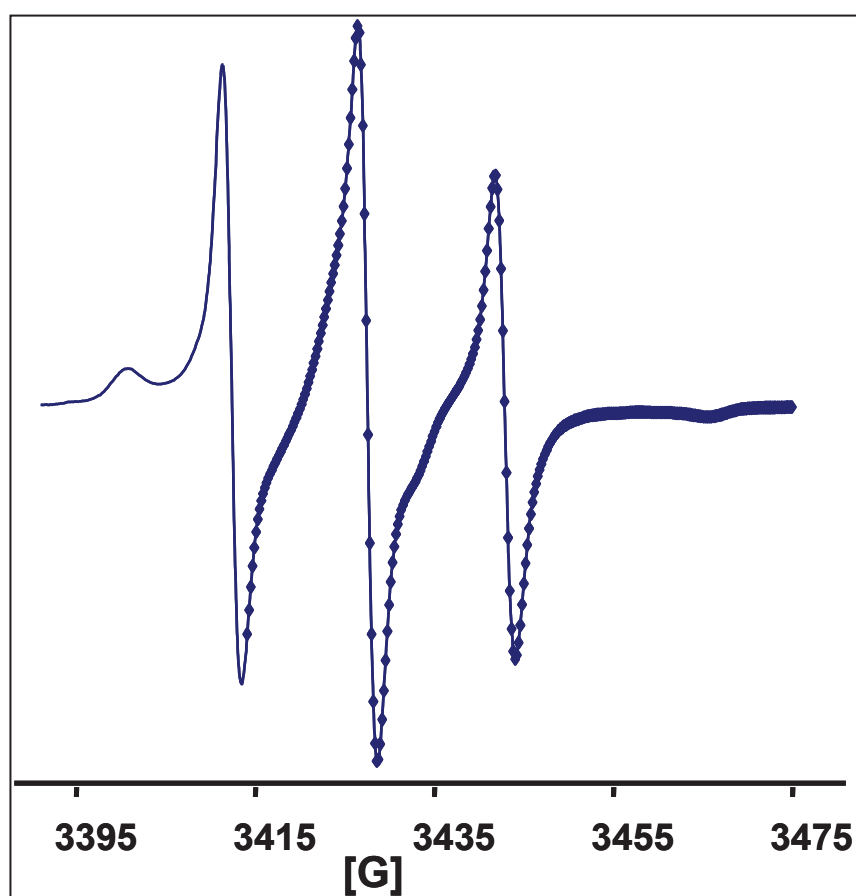


Figure II-13 : Spectre RPE de film PLA non irradié, mesuré à température ambiante

II.D.5. La chromatographie Liquide Haute Pression (HPLC)

La HPLC permet de séparer différents constituants d'un mélange chimique grâce à la création d'interactions entre ces différents constituants et la phase stationnaire de la colonne chromatographique. Expérimentalement, une faible quantité d'échantillon est introduite à travers la colonne (c'est-à-dire la phase stationnaire) à l'aide d'un flux de solvant (la phase mobile) qui est sous haute pression. Les constituants de

l'échantillon, selon leur structure chimique et donc leur polarité, peuvent créer des interactions physiques et chimiques avec la phase stationnaire. Plus ces interactions sont fortes, plus les constituants sont retenus dans la colonne et donc, plus le temps de rétention mesuré est long. Chaque temps de rétention est caractéristique d'un composé, d'une phase mobile et d'une colonne de chromatographie.

L'appareil utilisé est : Waters 600 Controller et Pump

Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector

Colonne Lichrosorb NH2 5 μ m 25 x 0,46

Phase mobile : 95% acétonitrile – 5% eau

Équipé d'une détection réfractométrique (Waters 2410) et UV

II.D.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie ou en anglais thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : poids, température et variation de température.

L'ATG se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données. La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (Azote dans notre cas). L'appareil utilisé est Mettler Toledo TGA/SDTA851.

Le protocole expérimental mis au point dans le cadre de ce travail est décrit chap. IV.F

II.D.7. Détection du PLA par polarimétrie

La polarimétrie est une technique expérimentale basée sur la mesure de la déviation du plan de polarisation d'une lumière polarisée traversant une solution composée d'une ou de plusieurs molécules chirales.

II.D.7.1. Principe de la méthode

Une molécule chirale possède la propriété de faire dévier le plan de polarisation d'une lumière incidente polarisée. Il suffit donc de placer une solution contenant la substance chirale entre les deux polaroïds pour vérifier si celle-ci fait dévier le plan de polarisation de la lumière.

Si c'est le cas, l'angle pour lequel on obtient l'extinction correspond à l'angle de rotation propre à la substance chirale. La mesure de cet angle est donc une caractéristique de la substance. Ceci est le principe du polarimètre. Dans les polarimètres, la source lumineuse la plus fréquemment employée est une lampe au sodium.

II.D.7.2. Loi de Biot

La loi de Biot dit que l'angle de rotation est proportionnel à la longueur de cuve et à la concentration. La constante de proportionnalité est appelée pouvoir rotatoire de la substance. Elle dépend de la température et de la longueur d'onde à laquelle l'expérience a été réalisée. On peut donc écrire la loi de Biot sous la forme :

$$\alpha = [\alpha]_T \cdot l \cdot c$$

Où :

- α : angle de rotation observé en degrés.
- l : longueur de la cuve en dm.
- c : concentration de la solution en g / mL.
- $[\alpha]_T$: pouvoir rotatoire spécifique défini à une température T et mesuré pour une longueur d'onde donnée, exprimée en $\text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1}$.

II.E. Références bibliographiques

- (1) Witt, U.; Müller, R.; Deckwer, W. *Journal of Polymers and the Environment* **1997**, *5*, 81-89.
- (2) Berti, C.; Celli, A.; Marchese, P.; Barbiroli, G.; Di Credico, F.; Verney, V.; Commereuc, S. *European Polymer Journal* **2009**, *45*, 2402-2412.
- (3) Berti, C.; Celli, A.; Marchese, P.; Barbiroli, G.; Di Credico, F.; Verney, V.; Commereuc, S. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 3650-3661.
- (4) Berti, C.; Celli, A.; Marchese, P.; Marianucci, E.; Barbiroli, G.; Di Credico, F. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209*, 1333-1344.
- (5) Celli, A.; Barbiroli, G.; Berti, C.; Francesco, D. C.; Lorenzetti, C.; Marchese, P.; Marianucci, E. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, *45*, 1053-1067.
- (6) Penot, G.; Arnaud, R.; Lemaire, J. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1983**, *117*, 71-84.
- (7) Tidjani, A.; Aranud, R. *Polymer* **1995**, *36*, 2841-2844.
- (8) Chartoff, R. P.; Sircar, A. K. *Thermal Analysis of Polymers*; John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- (9) Ferry, J. D. *In Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley Eds., 1980.
- (10) Commereuc, S. *Journal of Chemical Education* **1999**, *76*, 1528-1532.
- (11) Couarraze, G.; Grossiord, J.L. *Initiation à la rhéologie*, 3e Édition Technique et Documentation, Paris, 2000.
- (12) Winter, H. H.; Francois, C. *Journal of Rheology* **1986**, *30*, 367-382.
- (13) Commereuc, S.; Bonhomme, S.; Verney, V.; Lacoste, J. *Polymer* **2000**, *41*, 917-923.
- (14) Kumar, A.; Commereuc, S.; Verney, V. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *85*, 751-757.
- (15) Verney, V.; Michel, A. *Rheologica Acta* **1989**, *28*, 54-60.
- (16) Vega, J. F.; Munoz-Escalona, A.; Santamaria, A.; Munoz, M. E.; Lafuente, P. *Macromolecules* **1996**, *29*, 960-965.
- (17) Montfort, J. P.; Marin, G.; Monge, P. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1551-1560.
- (18) Winter, H. H. *Gel Point in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; John Wiley & Sons, 1989.
- (19) Chambon, F.; Winter, H. H. *Polymer Bulletin* **1985**, *13*, 499-503.

- (20) Kjoniksen, A.-L.; Nystrom, B. *Macromolecules* **1996**, 29, 5215-5222.
- (21) Chiou, B.-S.; English, R. J.; Khan, S. A. *Macromolecules* **1996**, 29, 5368-5374.
- (22) Veksli, Z.; Andreis, M.; Rakvin, B. *Progress in Polymer Science* **2000**, 25, 949-986.
- (23) Gamage, N. J. W.; Hill, D. J. T.; Lukey, C. A.; Pomery, P. J. *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 81, 309-326.
- (24) Catoire, B.; Tassin, C.; Oueslati, R.; Prost, C.; Verney, V.; Michel, A. *Polymer Process Engineering* 1986, 4, 271-285.
- (25) Tormala, P. *Polymer Reviews* **1979**, 17, 297 - 357.

Chapitre III :
Photodurabilité de matrices
(co)polyesters (potentiellement)
biodégradables

III.A. Introduction

Les deux principales matrices polyesters biodégradables commerciales ont été étudiées, l'une d'origine renouvelable (polyester aliphatique, le PLA), l'autre d'origine fossile (copolyester aliphatique/aromatique, PBAT, commercialisé sous le nom d'Ecoflex® par BASF). Dans les deux cas nous nous sommes attachés à l'évolution des paramètres moléculaires au cours de l'exposition UV afin d'identifier le processus prédominant : coupures de chaînes ou recombinaisons/réticulation. Une comparaison systématique vieillissement en conditions naturelles/ vieillissement accéléré a été réalisée.

Dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Pr C Berti de l'Université de Bologne nous avons pu sélectionner un ensemble de (co)polyesters comportant des unités aliphatiques, cycliques et/ou aromatiques dans le but d'exprimer une relation structure/ photodurabilité. Nos collègues italiens sont en mesure d'élaborer des matériaux aux propriétés contrôlées et spécifiques à un cahier des charges : propriétés physiques, thermiques et mécaniques bien adaptées. La photostabilité fait partie intégrante des propriétés d'usage et la biodégradabilité est recherchée. Deux publications présentent les résultats obtenus avec l'objectif de prédire le comportement de ces polyesters en cours de vieillissement en relation avec leur structure chimique initiale, tout en prenant en compte des aspects morphologiques. Cette étude s'inscrit dans un objectif plus large d'établir la relation structure / durabilité. La durabilité intégrant la résistance aux UV (photodégradabilité) et la résistance aux microorganismes (biodégradabilité).

Aussi la notion de biodégradation a t-elle été abordée. Une évaluation de leur caractère biodégradable a également été conduite dans le souci du maintien de cette propriété au cours du photovieillissement. Ce point a fait l'objet d'une collaboration avec l'entreprise Biobasic Environnement (63).

Le comportement en cours d'exposition UV a été déterminé au travers de l'évolution de la structure moléculaire par des mesures rhéologiques (viscoélasticité à l'état

fondue en mode dynamique par balayage en fréquence dans le domaine de viscoélasticité linéaire).

III.B. Photovieillissement du PLA

III.B.1. Photovieillissement accéléré en SEPAP 14-24

Une mesure rhéologique en mode dynamique selon un balayage en fréquence à 175°C a été réalisée entre chaque période de vieillissement pour des films de PLA. Les résultats sont représentés sur la figure III-1-a selon une représentation dans le plan complexe de Cole-Cole.

La réduction de l'arc de cercle en fonction du temps d'irradiation exprime une diminution de la viscosité newtonienne ($\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'$), donnée par le point d'intersection de l'arc de cercle avec l'axe des abscisses). Cette chute de viscosité est provoquée par des coupures de chaînes lors de la dégradation du PLA sous irradiation.

Cependant, dès les premiers temps d'exposition, une modification dans la représentation de Cole-Cole est observée. Il s'agit d'un segment linéaire, associé aux basses fréquences, qui met en évidence la présence d'une phase réticulée. La pente de cette droite augmente avec le temps d'irradiation et traduit une densification de ce réseau tridimensionnel. La formation de cette phase réticulée en cours de vieillissement se traduit sur la courbe des modules par l'apparition d'un sous-plateau aux basses fréquences (voir figure III-1-b).

En conclusion, coupures et recombinaisons de chaînes sont concomitantes au cours du photovieillissement du PLA. Alors qu'un phénomène de coupure de chaînes est clairement mis en évidence comme un processus majeur, les recombinaisons conduisent à la réticulation d'une partie du matériau. Cette phase réticulée co-existe avec une phase mobile jusqu'aux temps d'irradiation les plus longs.

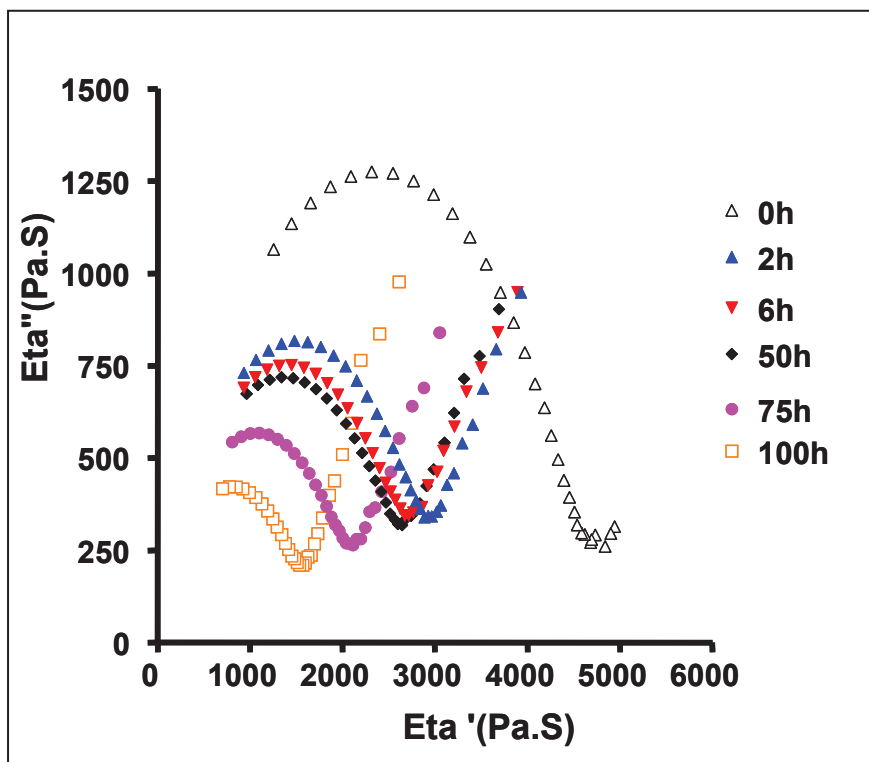


Figure III-1-a : Diagrammes de Cole-Cole pour des films de PLA irradiés en enceinte SEPAP 14 -24. Mesures réalisées à 175 °C

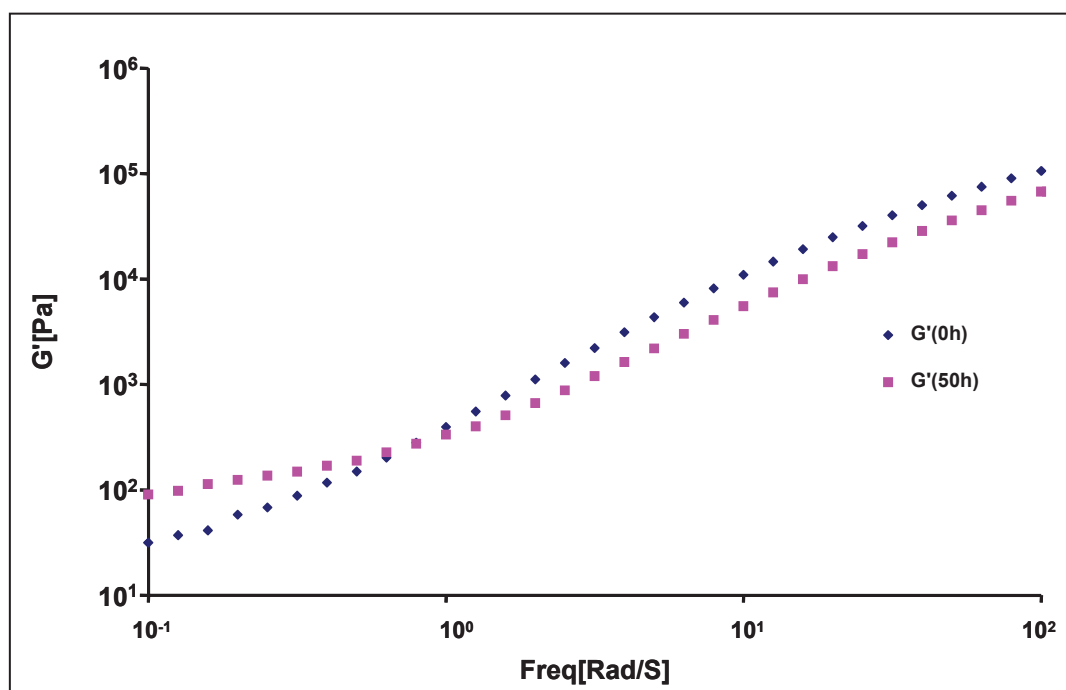


Figure III-1-b : Module élastique en fonction de la fréquence pour des films de PLA non irradié (♦) et PLA irradié 50h (■) en SEPAP 14-24. Mesures réalisées à 175 °C

III.B.2. Photovieillissement naturel

Comme dans le cas du photovieillissement accéléré, le diagramme de Cole-Cole (figure III-2) montre l'apparition d'une double distribution, exprimant un double mécanisme de photooxydation : coupures de chaînes et recombinaisons/réticulation.

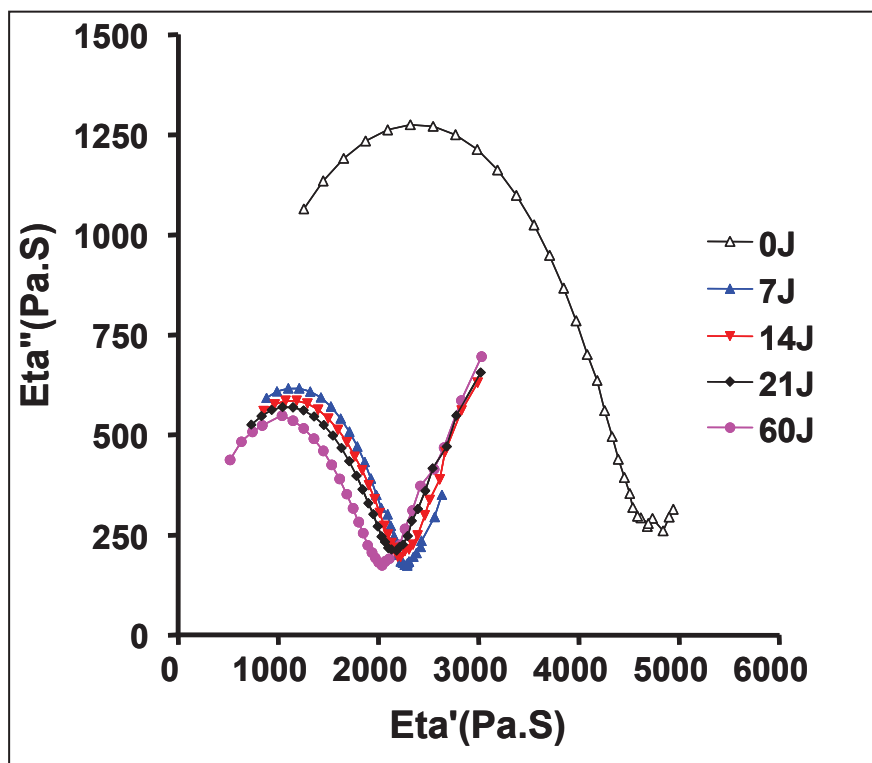


Figure III-2 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films de PLA vieilliss en extérieur (Octobre 2010).
Mesures réalisées à 175 °C

III.B.3. Suivi du vieillissement par RPE

Nous avons développé une méthode originale basée sur l'utilisation des sondes paramagnétiques en Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) visant à mettre en évidence l'évolution de la structure moléculaire en cours de photovieillissement [1]. Cette méthodologie, initialement mise au point pour des systèmes très sensibles à l'oxydation (élastomères diéniques) a été avantageusement appliquée au cas du PLA.

Pour la matrice PLA au temps initial, nous observons la superposition de 2 spectres RPE : l'un relatif à une sonde mobile dans la matrice, l'autre associé à une sonde immobilisée, indiquant la présence de la sonde dans deux environnements différents,

liés à la morphologie du PLA, une partie de la sonde pourrait diffuser dans zones d'organisation imparfaite où elle serait immobilisée [2, 3]. Au cours de l'exposition UV, la contribution de l'espèce immobilisée augmente indiquant une augmentation de la viscosité du milieu, liée d'un processus de réticulation. Après 30 heures d'irradiation, pratiquement seul un spectre caractéristique d'une sonde très immobilisée est observé. Les résultats obtenus en RPE nous montrent un mécanisme de vieillissement par recombinaison/réticulation, ces résultats semblent différents de ceux obtenus par mesures rhéologiques. Il semble que la RPE soit limitée pour montrer la concurrence coupures de chaînes/réticulation.

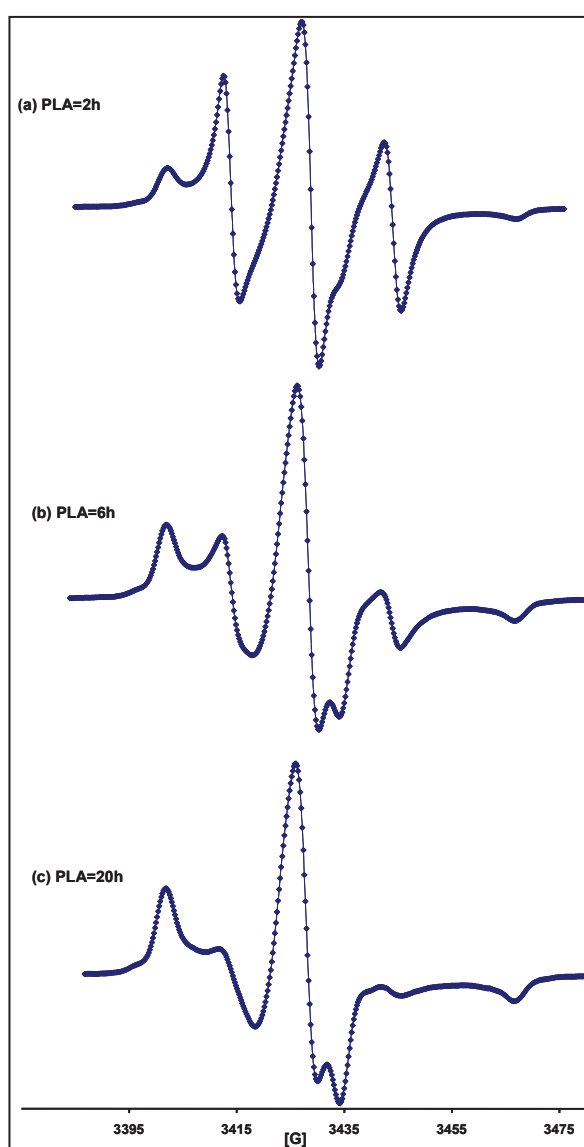


Figure III-3 : Spectres RPE mesurés à température ambiante, générés après irradiation UV de films PLA contenant la sonde paramagnétique. (a) après 2 heures d'irradiation (b) après 6 heures d'irradiation (c) après 20 heures d'irradiation

III.C. Photovieillissement de l'Ecoflex®

III.C.1. Photovieillissement accéléré en SEPAP 14-24

Pour la matrice Ecoflex®, une mesure rhéologique en balayage en fréquence a été réalisée à 160°C. Le diagramme de Cole-Cole (Figure III-4) montre, lorsque le temps d'irradiation augmente, une déformation de l'arc de cercle qui tend à exprimer une relation linéaire entre η'' et η' , indiquant que la viscosité tend vers l'infini [$\lim(\omega \rightarrow 0) \rightarrow \infty$]. Cette situation est caractéristique d'un système gélifiant.

Ce résultat exprime la prédominance des recombinaisons de chaînes et la formation d'un réseau tridimensionnel de réticulation dès les temps courts d'irradiation (10h), qui se densifie au cours de l'exposition UV.

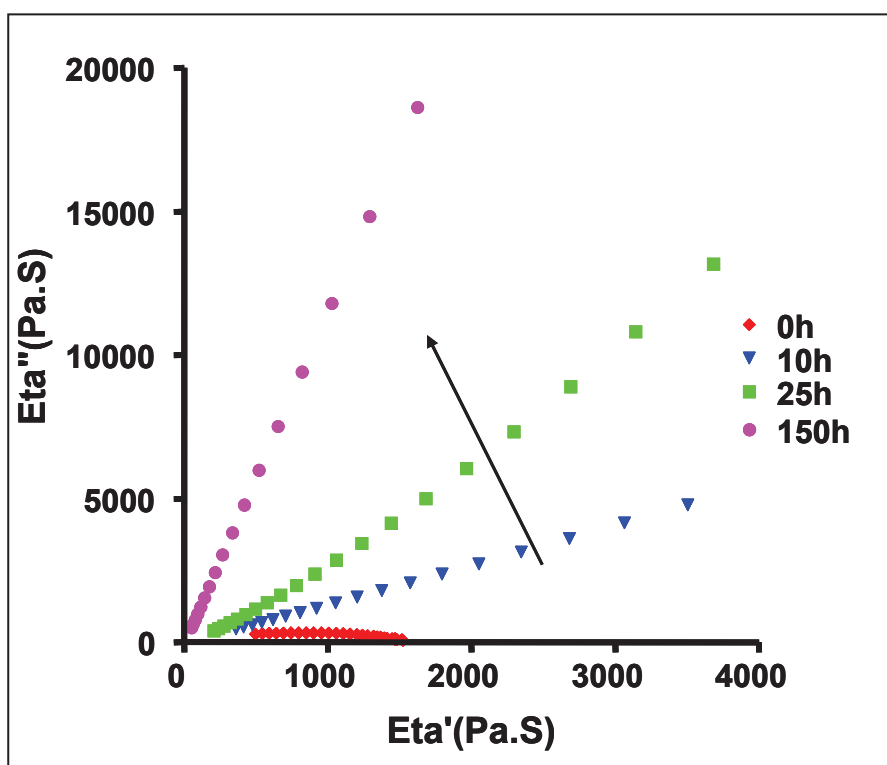


Figure III-4 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films d'Ecoflex® irradiés en enceinte SEPAP 14 - 24. Mesure à 160°C

III.C.2. Photovieillissement naturel

Le même comportement est observé en vieillissement naturel. La figure III-5 illustre bien l'effet des recombinaisons de chaînes au cours de l'exposition : d'abord une augmentation de la viscosité newtonienne (η_0), puis les recombinaisons conduisent à

la formation d'un réseau tridimensionnel et le système est totalement réticulé pour 28 jours d'exposition aux UV.

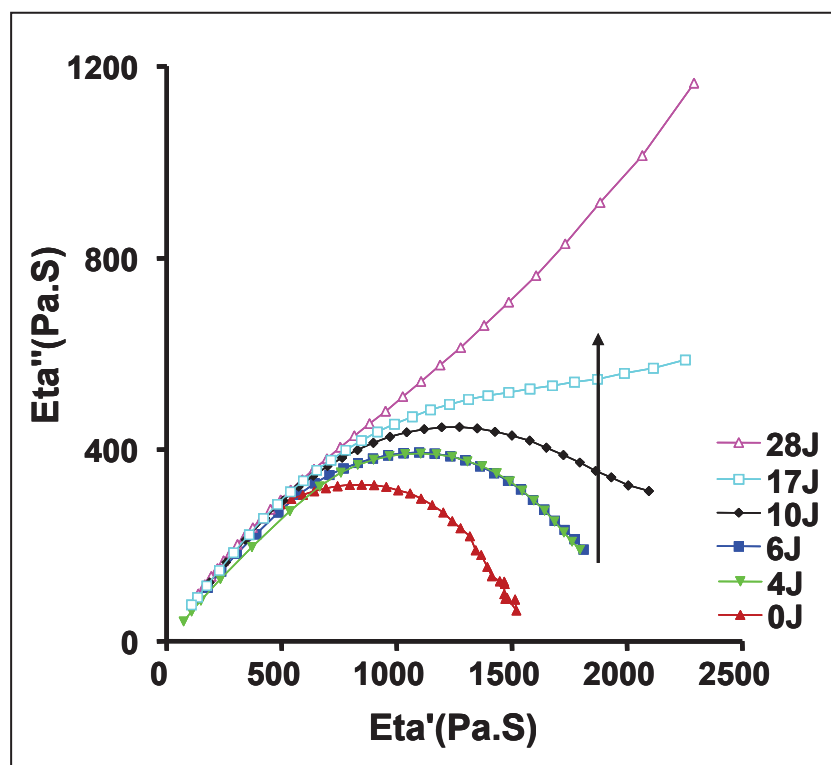


Figure III-5 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films d'Ecoflex® vieillis en extérieur. Mesure à 160°C

Nous avons réalisé une deuxième série de vieillissement naturel à partir d'août 2008, pour des temps d'exposition supérieurs (50, 83 et 210 jours). La même évolution est observée jusqu'à 83 jours. Cependant, pour un temps très long d'exposition, un phénomène de coupures de chaînes est détecté pour 210 jours (Figure III-6).

Pour cette dernière durée d'exposition en conditions naturelles, on peut alors s'interroger sur une possible superposition de phénomènes, notamment un processus d'hydrolyse liée aux pluies et de biodégradation, en plus de l'effet de la lumière solaire.

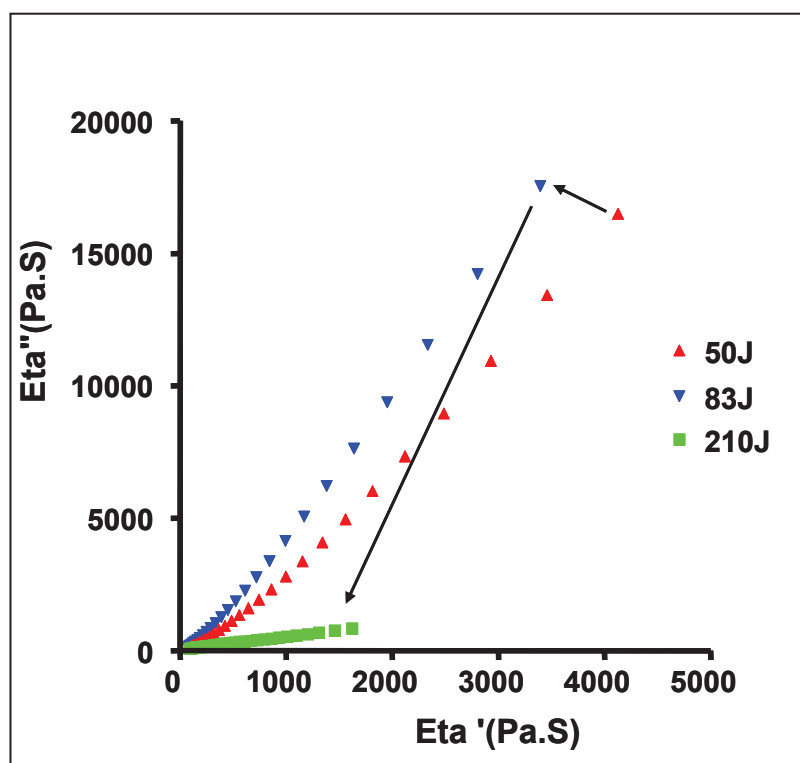


Figure III-6 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films d'Ecoflex® vieillis à long terme en extérieur.
Mesure à 160°C

III.C.3. Caractère hydrophile

L'Ecoflex® a un caractère initialement plutôt hydrophobe, la photo oxydation induit la formation de photoproduits hydroxylés et carbonylés dans la matrice [4, 5], susceptibles de créer des liaisons hydrogène, et donc de donner une hydrophilie plus ou moins marquée [6]. Des mesures de mouillabilité par l'eau ont été effectuées en cours de photovieillissement (voir tableau III-1). Une diminution nette de la valeur de l'angle de contact est enregistrée en cours de photovieillissement, traduisant l'acquisition d'un caractère plutôt hydrophile.

Alors que la réticulation qui engendre une augmentation de la rigidité du matériau laisse craindre un impact négatif sur le maintien du caractère biodégradable en cours d'usage (vieillissement), l'augmentation de caractère hydrophile constitue a priori un point favorable à la biodégradation.

Temps d'exposition aux UV	0h	50h	100h	150h	200h
Ecoflex®	70°	57°	55°	50°	38°

Tableau III-1 : Valeurs moyennes de l'angle de contact de l'eau mesuré sur des films d'Ecoflex®
vieillis en conditions accélérées

III.D. Photovieillissement de Copolyesters aliphatiques-aromatiques (de structure chimique similaire à celle de l'Ecoflex®)

III.D.1. (4-12)/PBT-30/70

III.D.1.1. Photovieillissement accéléré en SEPAP 14-24

Il s'agit d'un polyester synthétisé en laboratoire à partir de la polycondensation du butanediol et de l'acide dodécanedioïque et acide téréphtalique (voir II.A.2.4).

Le comportement au cours du vieillissement accéléré de (4-12)/PBT-30/70 est tout-à-fait similaire à celui de l'Ecoflex® pour les temps d'exposition considérés, soit un mécanisme par recombinaisons/réticulation. La figure III-7 montre la linéarisation de la représentation de Cole-Cole, exprimant la formation d'un réseau tridimensionnel de réticulation. L'augmentation de la pente de la droite $\eta''=f(\eta')$ reflète la densification de ce réseau de réticulation.

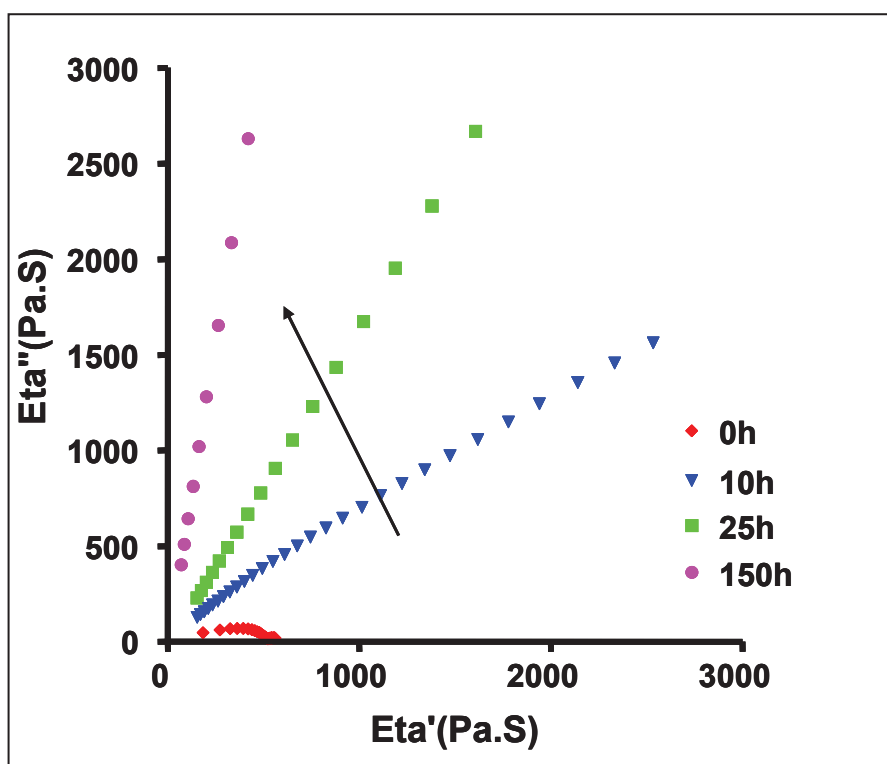


Figure III-7 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films (4-12)/PBT-30/70 irradiés en enceinte SEPAP 14-24. Mesures réalisées à 205°C

III.D.1.2. Photovieillissement naturel

Le diagramme de Cole-Cole de (4-12)/PBT-30/70 présenté sur la figure III-8 pour des temps longs de vieillissement, permet d'observer l'augmentation de la viscosité newtonienne η_0 vers une valeur infinie. La relation $\eta''=f(\eta')$ devient rapidement linéaire. Un mécanisme de réticulation est proposé jusqu'à 210 Jours d'exposition et confirme les résultats obtenus en conditions accélérées.

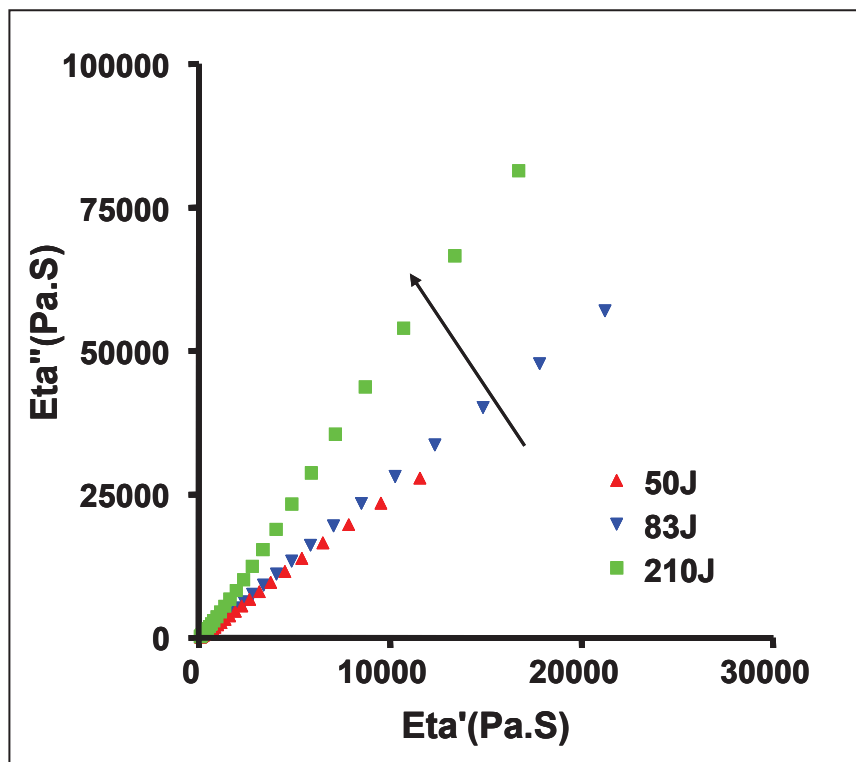


Figure III-8 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films (4-12)/PBT-30/70 vieillis à long terme en extérieur. Mesures réalisées à 205°C

III.D.1.3. Caractère hydrophile

Comme précédemment dans le cas de l'Ecoflex®, les tests de mouillabilité montrent une diminution de l'angle de contact avec le temps d'irradiation, donc le matériau devient plus hydrophile en cours de photovieillissement.

Temps d'exposition aux UV	0h	50h	100h	150h	200h
(4-12)/PBT-30/70	74°	70°	61°	58°	52°

Tableau III-2 : Valeurs moyennes de l'angle de contact au cours de photovieillissement de (4-12)/PBT-30/70 en conditions accélérées

III.D.2. Enpol G8060®

L'Enpol G8060®, commercialisé par Ire Chemical, est un copolyester constitué essentiellement de poly Butylène Adipate Téréphtalate, la formule chimique de l'Enpol G8060® n'est pas totalement communiquée. L'analyse DSC relève une température de transition vitreuse de -33°C et une température de fusion de $+128^{\circ}\text{C}$. Dans le cas de l'Enpol G8060®, le vieillissement accéléré provoque également une augmentation de η_0 avec le temps d'irradiation et s'interprète donc par un mécanisme prédominé par les recombinaisons de chaînes conduisant rapidement à la réticulation (figure III-8) pour toute la fenêtre expérimentale (jusqu'à 150h d'irradiation en SEPAP 14-24).

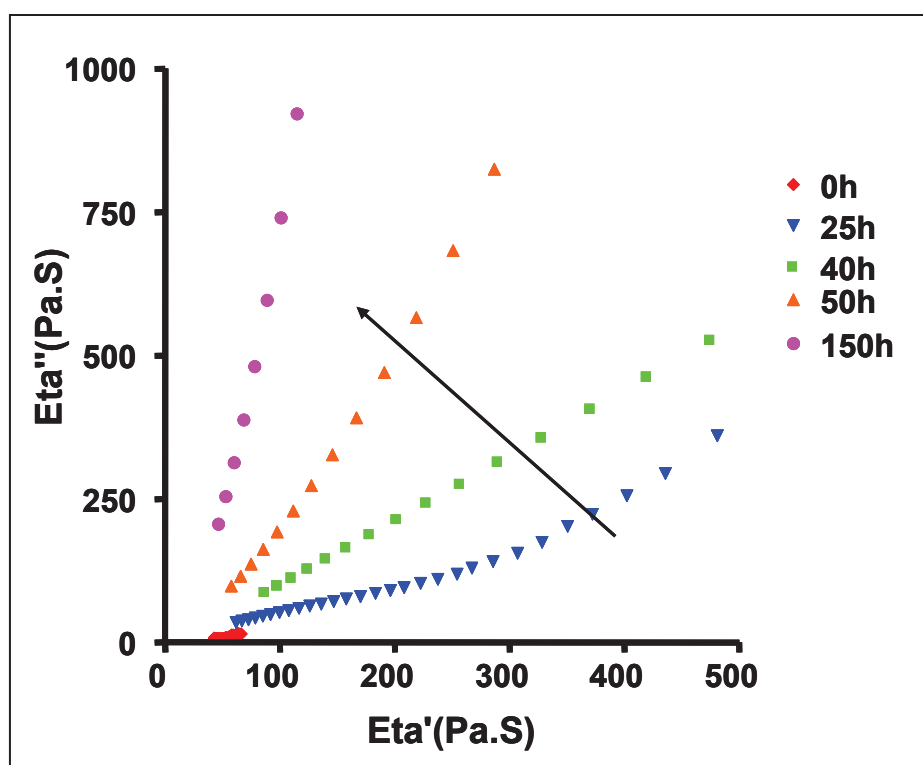


Figure III-9 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films Enpol G8060® irradiés en enceinte SEPAP 14-24. Mesure à 140°C

III.D.3. Conclusion

Le suivi des propriétés rhéologiques effectué en cours de photovieillissement pour les différents copolyesters aliphatiques aromatiques montre que l'irradiation engendre de façon globale une réaction de dégradation prédominante par

recombinaisons de chaînes/réticulation durant toute la durée de l'exposition UV, en conditions accélérées comme en conditions naturelles. En revanche le vieillissement en condition naturelle pour l'Ecoflex® montre également la formation d'un réseau de réticulation dû aux recombinaisons de chaînes dans un premier temps (jusqu'à 83 jours). Cependant, pour des expositions très prolongées (210 jours), la viscosité newtonienne chute de façon très importante et indique une dégradation par coupures de chaînes. Ceci n'avait pas été observé pour le (4-12)/PBT-30/70. Selon Witt et al. la concentration molaire en acide téréphtalique dans l'Ecoflex® comprise entre 35 et 55% (par rapport à la quantité totale d'acide) [7], alors que la concentration dans (4-12)/PBT-30/70 est de 70%. Les études de Kijchavengkul et al. sur la photodégradation des copolyesters biodégradables notamment le PBAT, les auteurs ont constaté qu'un taux inférieur d'unités aromatiques défavoriserait les recombinaisons de chaînes [8]. Le choix du rapport aromatique dans l'Ecoflex est moins élevé que (4-12)/PBT-30/70, ceci pourra expliquer le comportement de l'Ecoflex pour des expositions prolongées (favorable à la biodégradation) vis-à-vis (4-12)/PBT-30/70.

III.E. Photo-durabilité de (co)polyesters potentiellement biodégradables

Aujourd'hui, un grand intérêt est porté aux (co)polyesters aliphatiques dérivés du 1,4-butanediol et des acides adipique ou succinique. L'équipe du Pr C. Berti (Université de Bologne) a développé une nouvelle classe de copolyesters statistiques, susceptibles d'être biodégradables, basés sur une structure poly(alkylène dicarboxylate) [9-12].

Ces matériaux peuvent être totalement aliphatiques, ou mixtes aliphatique-aromatique, ou encore comporter des unités cycliques. Il est important de noter que les propriétés et performances de ces nouveaux copolyesters peuvent être modulées par de faibles modifications de leurs structures chimiques, comme cela a pu être observé dans le cas des homopolymères-parent. En conséquence, nous sommes en mesure de définir un matériau au regard des propriétés physiques, thermiques et mécaniques attendues en fonction de l'application visée. Dans ce même contexte, il

est indispensable d'intégrer comme propriété d'usage la durabilité de ces matériaux, tant au sens de la photodégradabilité que de la biodégradabilité.

Une étude visant à établir les relations structure/durabilité a été conduite et est rapportée dans les deux publications jointes :

III.E.1. About Durability of Biodegradable Polymers: Structure/Degradability Relationships. Commereuc, S.; **Askanian, H.**; Verney, V.; Celli, A.; Marchese, P., *Macromolecular Symposia* **2010**, 296, (1), 378-387.

III.E.2. Photoageing of biodegradable (co)polyesters. Commereuc, S.; **Askanian, H.**; Verney, V.; Celli, A.; Marchese, P., (Soumise au journal *Polymer Degradation and Stability*)

About Durability of Biodegradable Polymers: Structure/Degradability Relationships

S. Commereuc,^{*1,3} H. Askanian,^{2,3} V. Verney,^{2,3} A. Celli,⁴ P. Marchese⁴

Summary: Up to now materials were chosen to satisfy specific property(ies) in relation with the required application. Nowadays, a specific attention has to be devoted to the durability of this property regarding to the lifetime duration. It is the reason why, we paid attention about degradability. Thus, a screening of bio- and photodegradability of various selected (co)polyesters has been achieved in order to get better insights about structure / durability relationships. We developed tools allowing the prediction of the behavior of materials upon ageing and the evolution of their properties, regarding to their initial chemical structures. Hence, we could be able to design (co)polyesters characterized by well-adapted physical, thermal and mechanical properties, but also, with high photostability and/or high biodegradability.

Keywords: biodegradable; copolymerization; degradation; polyesters; rheology

Introduction

Nowadays, one of the major environmental problems consists in the plastics waste. Hence, bioplastics are a newly emerging field. Two main categories of innovative eco-friendly materials, based on two different concepts, are presently under development with the support of intensive worldwide research efforts. The first concept is based on the addition of specific pro-degrading additives into the conventional material, e.g., polyethylene, which becomes consequently degradable by microorganisms. The second approach involves the synthesis of purely biodegradable materials from both renewable and petroleum resources.

Regarding to the latter way, in the field of polyesters some materials, alternative to the common PET and PBT, are commercially available, such as polylactic acid (PLA), poly(R)-3-hydroxybutyrate (PHB), Poly(butylene terephthalate-co-butylene adipate) (PBTA) (known with the trademark of Ecoflex[®]), Bionolle[®], an aliphatic polyester derived from 1,4-butanediol and adipic acid and/or succinic acid. Given the great interest of the scientific community in developing novel biopolyesters, recently, we have proposed a novel class of synthetic random copolyesters, based on poly(alkylene dicarboxylate)s. These materials can be fully aliphatic or aliphatic-aromatic copolymers.^[1,2] It is noteworthy to specify that properties and performances of these new copolyesters could be balanced by slight changes in chemical structure, as we have observed for the parent homopolymers.^[3,4] Therefore, we are able to design material to final physical and thermomechanical performances according to their final destination.

Beside the specific mechanical and thermal properties and, of course, their biodegradable character, the durability of eco-friendly materials is a property of great

¹ Clermont Université, ENSCCF, LPMM, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France
Fax (+33) 473407095

E-mail: sophie.commereuc@univ-bpclermont.fr

² Clermont Université, Université Blaise Pascal, LPMM, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

³ CNRS, UMR 6505, LPMM, BP 174, F-63174 Aubière, France

⁴ Dipartimento di Chimica Applicata e Scienza dei Materiali, Via Terracini 28, 40131 Bologna, Italy

importance. During service life, the material can be exposed to photodegradation due to outdoor use. Our study focuses on the whole durability of these different eco-friendly polymers, especially (co)polyesters, regarding to their chemical and morphological structures.

Firstly, our purpose is to evaluate the photodegradability. Attention was paid on the molecular structure evolution upon UV exposure measured by rheology in order to establish a relationship between structure/photodurability.

After that, a test of biodegradability has been perfected based on a respirometric method. Biodegradation experiments were carried out on fresh materials, *i.e.* before any use in order to predict the biodegradable character regarding to the chemical structure of the material.

Finally, a screening of bio- and photodegradability has been achieved in order to get better insights about structure / durability relationships.

Experimental Part

Materials

Two commercially available polymers are studied as references: Ecoflex[®] is an aliphatic-aromatic copolyester synthesized from petroleum purchased by BASF; PLA is an aliphatic material obtained from renewable source and supplied by Cargill Dow.

Polyesters and copolyesters were obtained by two-stage polycondensation starting from 1,4-butanediol (BD), 1,12-dodecanedioic acid (DA), 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (CHDA), and terephthalic acid (TA), as described in ref.^[1–4] The paths of synthesis of copolyesters are reported in Scheme 1. The aliphatic copolymers can be seen as formed by units of the poly(butylene 1,12-dodecanedioate), named 4-12 (where 4 and 12 represent the number of carbon atoms in diol and diacid, respectively), and units of poly(butylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate), named PBCHD. The copolymers

are indicated with the name (4-12)/PBCHD-*x/y*, where *x/y* indicates the feed molar ratio of DA/CHDA.

The aliphatic-aromatic copolymers can be seen as formed by units of the poly(butylene 1,12-dodecanedioate), (4-12), and units of PBT. The copolymers are indicated with the name (4-12)/PBT-*a/b*, where *a/b* indicates the feed molar ratio of DA/TA.

In this paper the focus have been made on the 4-12 and PBCHD homopolymers and the (4-12)/PBCHD-30/70 and (4-12)/PBT-30/70 copolymers.

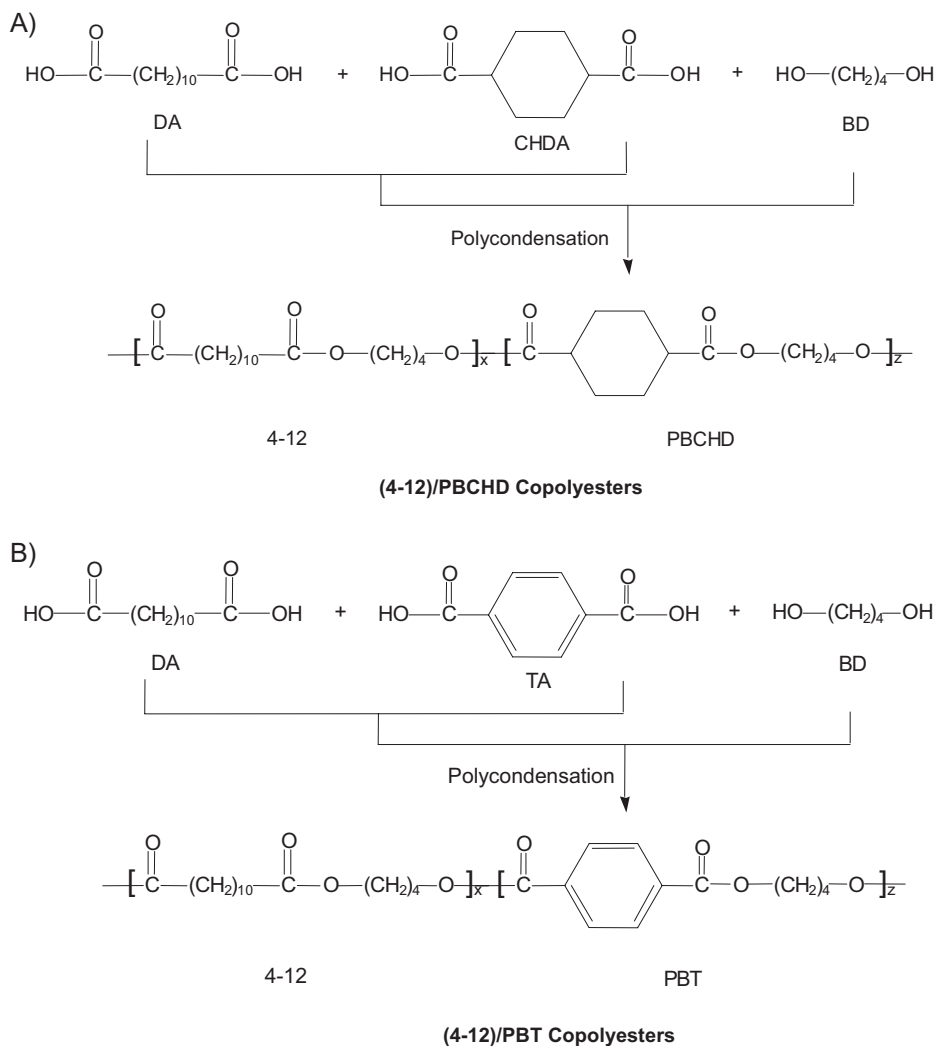
Accelerated Photoageing Procedure

Samples were exposed to UV irradiation at 35 °C in an accelerated photo-ageing device (based on SEPAP 12-24 device from Atlas Corp.) and described elsewhere.^[5–7] This polychromatic set up was equipped by a « medium pressure » mercury source filtered by borosilicate envelope (Mazda type MA 400) supplying radiation of wavelengths longer than 300 nm. This source is located along the focal axis of a cylinder with elliptical base. Sample films, fixed on aluminium holders, turned around the other focal axis. The inside of the chamber is made of highly reflectant aluminium. Temperature of samples is controlled by a thermocouple connected with a temperature regulator device which controls a fan. All experiments were carried out at 35 °C. Films were analysed after various exposure times.

Biodegradation Tests

Before investigation, the samples were dissolved in chloroform and then precipitated from methanol for the purpose of purification. After being dried thoroughly under vacuum, the purified materials are white powders.

Among the different tests to evaluate the biodegradability,^[8] the measurement of the biological breakdown in aerobic liquid medium is of main interest. The international standard of standardization (ISO: “International Standards Organization”) ISO 14852 described the experimental

**Scheme 1.**

Chemical structure of synthesized copolyesters: (A) aliphatic copolymers, (B) aromatic copolymers.

conditions for the tests of biodegradability in aqueous medium.^[9] They are rather easy to carry out and reproducible. The measurements are based on the evaluation of the O_2 consumption and the quantity of CO_2 released during the biological breakdown of the plastic specimen, as in the method of Sturm.^[10] The material to be tested is placed in an aqueous mineral nutrient liquid medium inoculated by micro-organisms resulting from activated sludge, suspensions of active ground or compost.

An experimental device has been built based on this respirometric method, based on the measurement of pressure drop. Since CO_2 is trapped, the decrease of pressure inside the bioreactor is assigned to the O_2 consumption. In our experimental conditions, the colonization medium is a solution containing only inorganic species. This medium of growth was inoculated with a biological *inoculum* (sewage sludge taken *in situ* from a station of purification of the worn water). In this way, the only source of carbon available is from the tested poly-

meric film, whether soluble or not, which is submitted to biodegradation. The incubating test is performed at 30 °C under continuous shaking over 19 days and aeration ensures that there is sufficient oxygen in the bioreactor at all times. The percentage of biodegradation could be evaluated from the amount of O₂ consumed by the plastic sample compared to the total amount of O₂ which could be theoretically consumed (noted ThO₂). This parameter corresponding to the whole biodegradation of the sample is calculated by the following equation:

$$\text{ThO}_2 = (44/12) Q_r \cdot m \cdot X_c \quad (1)$$

(in mol)

Where Q_r is the theoretical respirometric parameter considered as fixed to 0.7, X_c is the average carbon in the material considered (%), and m is the mass of the studied sample in g. Hence, a mineralization level T_{\min} could be determined as the ratio of the measured O₂ consumed and the theoretical consumption value. The calculation is done according to the following equation:

$$T_{\min} = \frac{n}{\text{ThO}_2} \times 100 \quad (\text{in } \%) \quad (2)$$

Where n is the number of consumed moles.

Rheology

It is well-known that the evolution of the rheological material properties directly reflects changes in molecular parameters. The linear viscoelastic properties in dynamic experiments are sensitive both to the chain scission and to the three-dimensional network formation. Thus, melt rheology provides a convenient tool to view the particular behavior due to the competition of chain scissions and recombination reactions occurring through ageing.^[11] Hence, molecular changes upon photooxidation were monitored by melt viscoelasticity experiments in oscillatory shear mode using a rotational controlled stress rheometer (StressTech /Rheologica)

equipped with parallel plates geometry. Their diameter was 10mm and the gap between the plates was about 1 mm. In all cases, the values of the stress amplitude were checked to ensure that all measurements were conducted within the linear viscoelastic region. At different time during the photoageing, a frequency sweep extending from 0.01 to 30 Hz was performed. All experiments were carried out at temperature slightly above the melting temperature. The stability of oxidized samples at experimental temperature with respect to the measurement duration has obviously been verified.

Results

Photodegradation

It is well-known that chain scissions and/or recombinations occur through the photo- (as thermo-) oxidative process inducing changes in molecular parameters. Melt viscoelasticity provides a convenient tool to get deep information concerning the evolution of the molecular structure upon ageing.^[7,11]

No single parameter can be used to characterize the stress-strain relationship in viscoelastic material. The *complex dynamic modulus* (G^*) is resolved into two components using complex notation:

$$G^* = \sigma/\varepsilon = G' + iG''$$

The real part of the complex modulus (G') describes stress-strain relationships that are in phase. G' is called the *storage modulus* (or *elastic modulus*). The imaginary component (G'') characterizes the out-of-phase component and is named the *loss modulus* (or *viscous modulus*).

Elsewhere, the *dynamic viscosity* (η^*) is related to the complex modulus by

$$\eta^* = \sigma/(d\varepsilon/dt) = G^*/(i\omega) = \eta' - i\eta''$$

with $\eta' = G''/\omega$ and $\eta'' = G'/\omega$. Then, the real component of the complex viscosity (η') describes the viscous dissipation in the sample, while the imaginary component (η'') represents the stored elastic energy.

Furthermore, it is well-known that the zero shear viscosity η_0 depends on the molecular weight and obeys to a power law [12]:

$$\eta_0 \propto M_w^\alpha$$

The zero shear viscosity η_0 can be obtained from the complex viscosity $\eta^*(\omega)$ according to:

$$\eta_0 = |\eta^*(\omega \rightarrow 0)| = |\eta'|_{\omega \rightarrow 0}$$

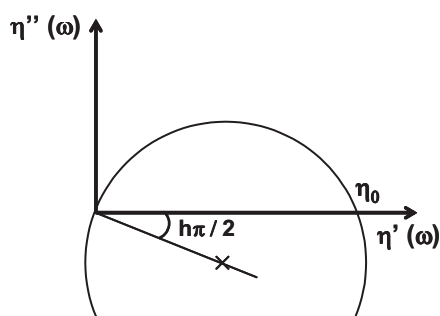
An empirical rheological model used to fit dynamic data is the Cole-Cole distribution expressed by [13–15]:

$$\eta^*(\omega) = \eta_0 / [1 + (i \omega \lambda_0)^{1-h}]$$

Where λ_0 is the average relaxation time and h the parameter of the relaxation-time distribution.

In the complex plane this model predicts the variation of the viscosity components (η'' versus η') to be an arc of circle. From this representation it is easy to determine the parameters of the distribution: η_0 is obtained through the extrapolation of the arc of the circle on the real axis and the distribution parameter h through the measurement of the angle $\Phi = h\pi/2$ between the real axis and the radius going from the origin of the axis to the center of the arc of the circle (see Scheme 2).

The Figure 1 displays the evolution of complex viscosity components through the photo-oxidation at 35 °C of the two standard materials. The viscosity components curves in Figure 1A (η' versus η'') exhibit a



Scheme 2.
Cole-Cole plot.

strong decay of zero shear viscosity η_0 through the first hours of UV exposure of a PLA film. Thus, mass-average molecular weight rapidly decreases from the very beginning of the photo-oxidative process pointing out that scission reactions prevail.

On the contrary, the zero shear viscosity increases providing evidence of a molecular weight increase due to recombination reactions in case of Ecoflex[®], see Figure 1B.

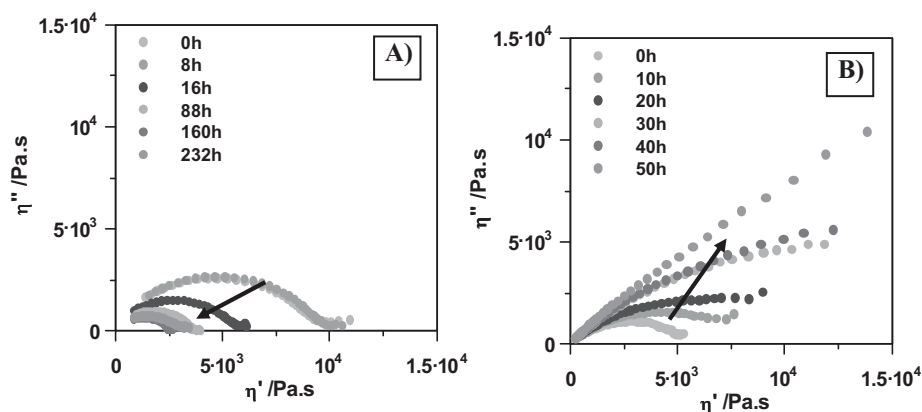
While chain scissions are predominant in case of PLA, we assume that chain recombinations prevail in case of this commercially available aliphatic-aromatic copolymer.

On the basis of these preliminary results, the set of synthesized copolyesters offers the possibility to check the relationship between chemical structure and the behavior upon photodegradation.

Similar results are obtained through the photo-oxidation of aliphatic-aromatic copolyester films (see 4-12/PBT in Table 1). The variation of viscosity components puts in evidence that chain recombination reactions proceed (η_0 increases from the beginning of exposure). The gradual distortion of the Cole-Cole diagram suggests that gelation occurs through photo-oxidation. After 50 hours of UV exposure, Cole-Cole diagram looks like a straight line which is the characteristic feature of a fully crosslinked material.

In addition, dynamic viscoelastic properties underlines the decay in molecular weight upon UV exposure of fully aliphatic copolyesters, indicating a behavior quite similar to those of PLA. Hence, we claim that aliphatic structures rather undergo chain scissions, whereas aromatic units induce preferentially chain recombination reactions.

Cyclo-aliphatic copolyesters were submitted to photo-ageing under our accelerated conditions. The evolution of the molecular structure is rather unexpected and clearly exhibits a dual process. While chain scissions are predominant at the start of the UV exposure, an inversion is observed in the second stage of the photo-ageing of PBCHD polymer films. The

**Figure 1.**

Evolution of complex viscosity components through the photo-oxidation at 35 °C: (A) in case of PLA, (B) for Ecoflex[®].

Table 1.

Molecular structure evolution upon accelerated photooxydation of (co)polyesters.

Sample	Chemical structure	UV exposure 10 hours	UV exposure 25 hours	UV exposure 50 hours
4-12	aliphatic homopolymer	Chain scissions	Chain scissions	Chain scissions
PBCHD	cycloaliphatic homopolymer	Scissions / Recombinations concomitant	Recombinations	Crosslinking
4-12/PBCHD-30/70	aliphatic/cyclic copolymer	Scissions / Recombinations concomitant	Recombinations	Crosslinking
(4-12)/PBT-30/70	aliphatic/aromatic copolymer	Recombinations	Recombinations	Crosslinking
Ecoflex [®]		Recombinations	Recombinations	Crosslinking

Table 1 summarizes data. Indeed, the variation of viscosity components describes firstly a decrease of η_0 which actually increases after about 50 hours of UV exposure. These materials illustrate the fact that scissions and recombinations strongly compete during the photo-oxidation of (co)polyesters. Therefore, chain scissions prevail in the first step of the photo-oxidative process of cycloaliphatic (co)polymers; then, recombinations become predominant in a second stage, involving possible crosslinking phenomenon.

To conclude, although both scission and recombination reactions compete during oxidative ageing, one of them is dominant, characterizing the overall behavior of

oxidized polymer which strongly depends upon the chemical structure of the studied copolyester.

Hence, from our experimental results, the two considered commercially available polymers have quite different behaviors. In case of Ecoflex[®], with aromatic units, recombination reactions prevail through the photo-oxidative process leading to rapid crosslinking. On the other hand, aliphatic PLA undergoes chain scissions. These results are confirmed in the case of our synthetic copolyesters and a general feature could be drawn.

Finally, we assume that the molecular evolution is induced by the initial chemical structure of the polymers. Aliphatic structure promotes preferentially chain scissions

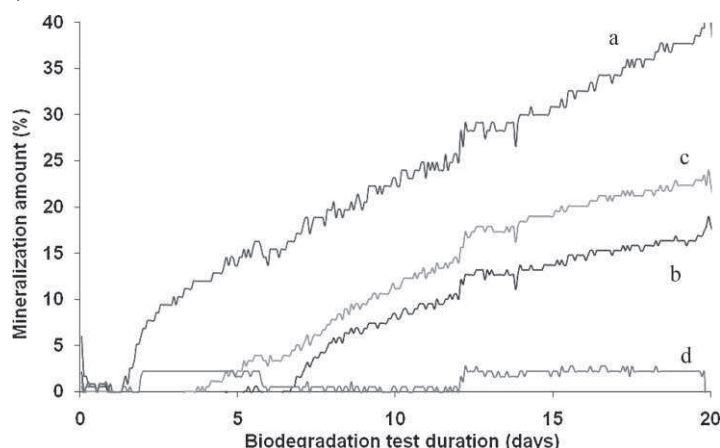


Figure 2.

Mineralization level as a function of the time for: (a) a standard biodegradable reference (cellulose), (b) a pure aliphatic copolyester 4-12, and its copolymers (c) an cycloaliphatic-aliphatic copolyester (4-12)/PBCHD-30/70 and (d) an aromatic-aliphatic copolyester (4-12)/PBT-30/70; according to ref. 2.

sions, while aromatic units in the polymer backbone are responsible of recombination reactions.

Biodegradation

Biodegradation experiments were carried out on both aliphatic and aromatic copolyesters.

The Figure 2 shows the trends of the mineralization level versus time for a standard biodegradable material (cellulose powder), aliphatic homopolymer 4-12 and its copolymers 4-12/PBCHD-30/70 and (4-12)/PBT-30/70 samples. Indeed, these latter two samples show interesting thermal and mechanical properties with respect to those of the 4-12 homopolymer: good thermal stability, high melting temperatures (notably higher than the value of 74 °C of 4-12), and actual improvement of mechanical properties without significant decay in crystallinity level.

All the curves of biodegradation are characterized by an induction time, i.e. a time-lag during which no evolution of the signal is recorded. For the cellulose powder the induction time is about 1.5 days and the final mineralization level, after 19 days of testing, is 37%.

We observed that aliphatic 4-12 polymer is characterized by an induction time of 6 days, indicating that the biodegradation process requires a certain time to take place. After that, the mineralization level increases up to about 16% in 19 days. For this behavior, 4-12 is assumed as a biodegradable polymer, such as other poly(alkylene dicarboxylate)s described in literature.^[16,17] This result is consistent with those obtained from commercially available PCL under our experimental conditions; the mineralization level was about 27% after 19 days.

On the contrary, the introduction of aromatic units in the polymer backbone strongly affects the biodegradable character. Aliphatic-aromatic copolymer (4-12)/PBT-30/70 is characterized as not biodegradable under our conditions because of a mineralization level remaining lower than 5% after 19 days. Similar results are obtained with Ecoflex[®] upon our experimental window ($T_{\min} \sim 3\%$ in 19 days).

The Table 2 summarizes results by the normalized mineralization ratio calculated as:

$$Tm_N = \frac{Tm_{Material}}{Tm_{Cellulose}} \times 100$$

Table 2.

Biodegradation test results expressed through the normalized mineralization level ratio after 19 days under our conditions.

Sample	Chemical structure	T _m (%) after 19 days
4-12	aliphatic	45,3
PBCHD	cycloaliphatic	~ 0
4-12/PBCHD-30/70	aliphatic/cycloaliphatic	62,5
(4-12)/PBT-30/70	aliphatic/aromatic copolymer	~ 0

It could be noticeable that our experimental conditions are rather severe, since mineralization levels were measured during a short period over 19 days at a temperature about ambient temperature (30 °C). The kinetics of degradation has to be high, and data are available compared with those of cellulose in similar conditions.

Moreover, we checked also the biodegradability of a fully cycloaliphatic sample (PBCHD) and an aliphatic/cycloaliphatic copolymer (4-12/PBCHD). See Table 2. Under these conditions, fully aliphatic polyesters exhibit a satisfying biodegradability. On this basis, it could be expected that cycloaliphatic polyesters PBCHD offer a good combination of a high biodegradability and good thermomechanical properties.

First at all, an unexpected result is obtained with the cycloaliphatic homopolymer PBCHD which presents a scarce biodegradability with a dramatically low mineralization level after 19 days of testing (less than 1%). On the contrary, the copolymer 4-12/PBCHD exhibits a very interesting high mineralization level upon 19 days, surprisingly better than those of the parent homopolymer 4-12 (up to 27,6% after 19 days of measurement, see Figure 2).

It is noteworthy that the thermomechanical properties of the PBCHD are modified by varying the *cis/trans* ratio of the 1,4-cyclohexylene ring which strongly influences the crystallinity of the material. The studied PBCHD sample is characterized by a high *trans* content of the 1,4-cyclohexylene ring, about 90% of *trans* stereoisomer which improve chain packing and thus crystal perfection (T_m about 155 °C). Obviously, the crystallinity falls down due

to copolymerization in case of 4-12/PBCHD (T_m about 55 °C).^[2]

These last results put in evidence that chemical structure is not the only parameter managing the degradability. We assume that the no significant biodegradable character of the considered PBCHD homopolymer is imputed to the sample morphology. To better understand the correlation between biodegradation behavior with chemical structure, it would be necessary to control morphology and crystallisation ratio of materials. A series of PBCHD with various *trans* unit average could give new insights about the effect of physical organization of the polymers onto their biodegradability.

Discussion

This study points out a question: since materials could undergo both chemical evolution and strong molecular evolution due to oxidative degradation (photoageing) during their life cycle, what's about biodegradability after photoageing under use? While chain scissions could appear as favourable to microorganisms attack, the rigidity of a network could reduce the biodegradability. It is now necessary to get better insights about this and further development has to be done.

At this moment, we could answer that oxidative process induce chemical evolution through the formation of hydroxylated and carbonylated by-products. These species improve the wettability of the material and its hydrophilic character. The Table 3 gives the evolution of contact angle measured after various UV exposure times

Table 3.

Contact angle measured upon photoageing in accelerated conditions in case of aliphatic-aromatic copolyesters.

Sample /UV exposure time (hours)	0	50	100	150	200
Ecoflex [®]	70°	57°	55°	50°	38°
4-12/PBT- 30/70	74°	70°	61°	58°	52°

Table 4.

Impact of photoageing on biodegradability of Ecoflex[®]: biodegradation test results expressed through the normalized mineralization level ratio after 25 days under our conditions.

UV exposure	0 hour	40 hours
Tm _N (%) after 25 days of biodegradation testing	6%	31,6 %

upon accelerated photooxidation in case of aliphatic-aromatic copolyesters. The wettability towards water significantly increases in both cases. Hence, this is expected to act as a benefit for biodegradation.

Elsewhere, biodegradation test were carried out on photooxidized Ecoflex[®] after 40 hours of exposure in SEPAP device. Whereas the photoageing induces the formation of a three-dimensional network, the material is almost fully cross-linked after irradiation during 40 hours, but, a significant increase of the mineralization level is recorded. See Table 4.

Conclusion

To conclude, the correlation found between chemical structure, composition, and final properties enables the preparation of materials with desired properties in terms of physical performances, according to their final destination.

Up to now materials were chosen to satisfy specific property(ies) in relation with the required application. Nowadays, a specific attention has to be devoted to the durability of this property regarding to the lifetime duration. . . That's what we call the

lifetime durability which consists in a wide and important scientific topic.

Since few years specific attention has to be focused on sustainable development considerations and it is necessary to take into account environmental considerations all along the lifetime use of polymeric materials. It is the reason why we attempted to correlate chemical structure and durability of polymers, including both photodegradability and biodegradability. We are able to predict the behavior of materials upon ageing and the evolution of their properties, regarding to their initial chemical structures. Hence, we are able to design (co)polyesters characterized by well-adapted physical, thermal and mechanical properties, but also, with high photostability and/or high biodegradability.

However, the relationship between the photo- and the bio-degradation upon lifetime use has to be deeply clarified.

Acknowledgements: Authors thank Biobasic Environment Company (France) for the biodegradation tests.

- [1] C. Berti, A. Celli, P. Marchese, G. Barbiroli, F. Di Credico, V. Verney, S. Commereuc, *Europ Polym J.* **2008**, *44*, 3650–3661.
- [2] C. Berti, A. Celli, P. Marchese, G. Barbiroli, F. Di Credico, V. Verney, S. Commereuc, *Europ Polym J.* **2009**, *45*, 2402–2412.
- [3] A. Celli, G. Barbiroli, C. Berti, F. Di Credico, C. Lorenzetti, P. Marchese, E. Marianucci, *J Polym Sci Part B: Polym Phys.* **2007**, *45*, 1053–1067.
- [4] C. Berti, A. Celli, P. Marchese, E. Marianucci, G. Barbiroli, F. Di Credico, *Macromol Chem Phys.* **2008**, *209*, 1333–1344.
- [5] J. Lemaire, R. Arnaud, J. Lacoste, *Acta Polym.* **1988**, *39*, 27.
- [6] J. Lemaire, R. Arnaud, J. L. Gardette, J. Lacoste, H. Seiner, *Kunststoffe German Plastics* **1986**, *76*, 149.
- [7] S. Commereuc, S. Bonhomme, V. Verney, J. Lacoste, *Polymer* **2000**, *41*, 917–923.
- [8] U. Pagga, *Chemosphere* **1997**, *35*, 2953–2972.
- [9] Evaluation of the ultimate aerobic biodegradation of plastics in liquid medium - Method by analysis of carbon dioxide. ISO 14852, Genève, **1999**.
- [10] R. N. Sturm, *J Am Oil Chem Soc.* **1973**, *50*, 159–167.
- [11] A. Kumar, S. Commereuc, V. Verney, *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *85*, 751–757.

- [12] H. H. Winter in Gel point in encyclopedia of polymer science and engineering. New York: John Wiley & Sons; 1989.
- [13] V. Verney, A. Michel, *Rheol Acta* **1989**, 28, 54.
- [14] J. F. Vega, A. Munoz-Escalona, A. Santamaria, M. E. Munoz, P. Lafuente, *Macromolecules* **1996**, 29, 960.
- [15] J. P. Montfort, G. Marin, P. Monge, *Macromolecules* **1984**, 17, 1551.
- [16] T. Iwata, Y. Doi, *Macromol Chem Phys.* **1999**, 200, 2429–42.
- [17] M. Mochizuki, M. Hiram, *Polym Advan Technol.* **1999**, 8, 203–9.

Photoageing of biodegradable (co)polyesters

S. Commereuc^{1,3*}, *H. Askanian*^{2,3}, *V. Verney*^{2,3},
*A. Celli*⁴, *P. Marchese*⁴, *C. Berti*⁴

¹ Clermont Université, ENSCCF, LPMM, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France Fax (+33) 473407095 ; E-mail sophie.commereuc@univ-bpclermont.fr

² Clermont Université, Université Blaise Pascal, LPMM, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

³ CNRS, UMR 6505, LPMM, BP 174, F-63174 Aubière, France

⁴ Dipartimento di Chimica Applicata e Scienza dei Materiali, Via Terracini 28, 40131 Bologna, Italy

Abstract : A novel class of synthetic potentially biodegradable copolyesters has been developed, based on poly(alkylene dicarboxylate)s, ranging from fully aliphatic copolymers to aliphatic-aromatic random copolymers. Beside the specific mechanical and thermal properties, the durability of these eco-friendly materials is a property of great importance. Definitely, these materials can be submitted to photodegradation upon lifetime use in outdoor conditions. The photoageing of a set of (co)polyesters was comprehensively investigated in order to establish the relationship between structure and durability. We developed a methodology based on melt rheology to determine molecular changes. Both scission and/or recombination reactions compete during polymer photooxidation involving a strong evolution of the molecular structure. Our results indicate that the chemical structures, composition and stereochemistry of the considered (co)polyesters define the predominant process and the characteristic overall behavior of the samples upon UV irradiation.

Keywords: degradation; photoageing; polyesters; copolymerization; rheology

INTRODUCTION

Nowadays, one of the major environmental problems consists in the plastics waste. Innovative bioplastics could be based on the synthesis of biodegradable materials. A novel class of synthetic potentially biodegradable copolyesters has been developed, based on poly(alkylene dicarboxylate)s, ranging from fully aliphatic copolymers to aliphatic-aromatic random copolymers [1,2]. By this way, properties and performances could be balanced. Therefore, from this class of copolyesters the chemical composition could be carefully chosen to reach a compromise between good thermal and mechanical properties, and biodegradability, according to a necessity.

However, beside the specific mechanical and thermal properties, the durability of eco-friendly materials is a property of great importance. The biodegradable character of polyesters, from renewable resources or not, is intensively investigated using various methods and procedures [3-5]. However, during service life, the material can be submitted to photodegradation, as well as biodegradation and hydrolytic degradation, due to outdoor use. Very recently, authors paid attention on the impact. Hence, in this paper, attention was focused on the molecular structure evolution upon photodegradation monitored by melt rheology. The linear viscoelastic properties in dynamic experiment directly reflect changes in molecular parameters and are especially sensitive to both chain scissions and three-dimensional network formation [12,13].

of UV irradiation which acts as acceleration effect on enzymatic degradation of PLLA [6,7]. In this context, the durability has to include a study of the photodegradability. Thus, the objectives of our work were to investigate comprehensively the photodurability of a set of (co)polyesters to elucidate the mechanisms of photooxidation regarding to their molecular structure and stereochemistry.

It is well-known that photoageing is an oxidative process involving chain scissions and chain recombinations which compete in every case of the polymeric materials. Elsewhere, one of them is usually predominant and characterises the overall behaviour of the photo-oxidized polymer. Only few studies on the photodegradation of biodegradable copolyesters (PLA, PCL and PBAT) have been already published [8-11]. Generally, the photodegradation is monitored by gel permeation chromatography (GPC) and tensile testing. However, GPC can solely characterize the soluble fraction. While among tensile properties the elongation at break is very sensitive towards the change in molecular characteristics, mechanical tests doesn't give information about mechanisms (chains scissions or recombinations).

Our aim is to deeply study the specific behavior during photoageing of a set of (co)polyesters based on poly(alkylene dicarboxylate)s depending on their chemical structure and their stereochemistry in order to establish a relationship between structure and durability.

* Corresponding author

MATERIALS AND METHODS

1. Materials

Polyesters and copolyesters, whose chemical formula are reported in Scheme 1, were obtained by a two-stage polycondensation, using titanium tetrabutoxide (TBT) as catalyst. All the samples and their molecular characteristics are described in Table 1.

The poly(butylene 1,12-dodecanoate) was synthesized by starting from 1,4-butanediol (BD) and 1,12-dodecanedioic acid (DA), as described in ref. [14]. The sample was named 4-12, where 4 and 12 represent the number of carbon atoms in diol and diacid, respectively.

The poly(butylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate) samples are named PBCHDxx, where xx indicates the content of the trans isomer of the cycloaliphatic unit. PBCHD91 was prepared from BD and 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (CHDA) [1], whereas the other PBCHD specimens were obtained from BD and dimethyl-1,4-cyclohexane dicarboxylate (DMCD) [15]. In this latter case the different percentages of trans isomer in C6 rings were obtained by starting with a convenient mechanical mixture of two commercial DMCD monomers, with 22 and 100% of trans isomer content, respectively.

The aliphatic, random copolymer was obtained from BD, 1,12-dodecanedioic acid (DA), and 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (CHDA), containing 99% of trans isomer [1]. The

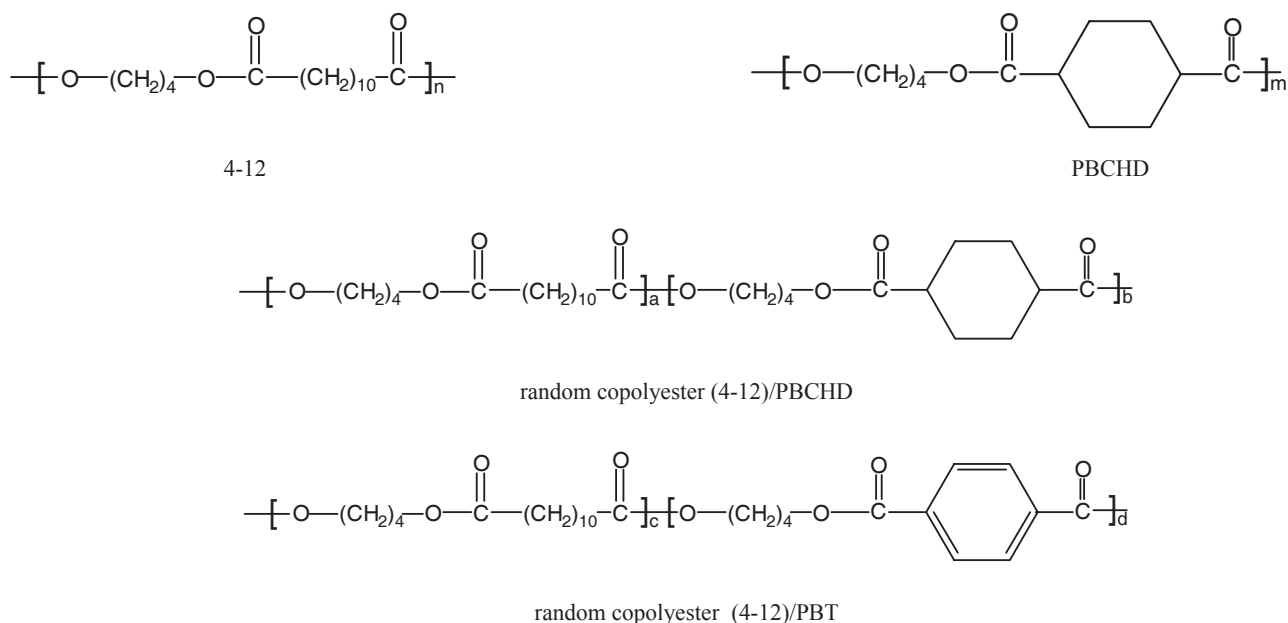
copolymer can be seen as formed by units of 4-12 and units of PBCHD; it is named (4-12)/PBCHD-30/70, where 30/70 indicates the feed molar ratio of DA/CHDA. The trans content of the PBCHD units is equal to 92%.

Analogously, the aliphatic-aromatic, random copolymer was prepared starting from BD, DA, and terephthalic acid (TA) [2]. The copolymer is formed by units of 4-12 and PBT and is named (4-12)/PBT-30/70.

The samples were dissolved in chloroform and then precipitated in methanol for the purification. The (4-12)/PBT-30/70 sample was dissolved in a mixture of chloroform and 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) (90/10-vol%).

The ¹H NMR spectra were recorded on samples dissolved in CDCl₃. For the (4-12)/PBT-30/70 sample a mixture of CDCl₃/CF₃COOD (95/5 -vol%) was used as solvent. The ¹H NMR spectra were used to confirm the structures, to determine the copolyester compositions, and to calculate the content of trans isomer of cycloaliphatic groups in PBCHD units. Molecular weights were determined by gel permeation chromatography (GPC) in chloroform. For GPC analysis the (4-12)/PBT-30/70 sample was dissolved in a mixture of CHCl₃/HFIP (98/2 -vol%).

The photodegradability study was performed on films (about 100 μm) prepared by compression moulding between two teflon sheets at temperature slightly above the melting temperature, previously determined by DSC measurement.



Scheme 1: chemical structures of the (co)polyesters analyzed.

Sample	Molar ratio DA/CHDA or DA/TA ^a	<i>trans</i> % of the ring in polymers ^a	$M_w \cdot 10^{-3}$ ^b	M_w/M_n ^b
4-12	-	-	72.4	2.5
PBCHD ₉₁	-	91	78.6	2.9
PBCHD ₇₂	-	72	82.4	2.2
PBCHD ₅₂	-	52	77.6	2.3
PBCHD ₂₆	-	26	58.5	2.2
(4-12)/PBCHD-30/70	29/71	92	71.3	2.4
(4-12)/PBT-30/70	24/76	-	96.0	2.4

^a Calculated by ¹H NMR.

^b Measured by GPC.

Table 1: Molecular characteristics of the analyzed polyesters and copolyesters.

2 Accelerated photoageing procedure

Samples were exposed to UV irradiation at 60°C in an accelerated photo-ageing device (based on SEPAP 14-24 device and described elsewhere [16,17]. This polychromatic set up was equipped by a « medium pressure » mercury source filtered by borosilicate envelope (Mazda type MA 400) supplying radiation of wavelengths longer than 300 nm. This source is located along the focal axis of a cylinder with elliptical base. Sample films, fixed on aluminium holders, turned around the other focal axis. The inside of the chamber is made of highly reflectant aluminium. Temperature of samples was controlled by a thermocouple connected with a temperature regulator device which controls a fan. All experiments were carried out at 60°C. Films were analyzed after various exposure times.

3 Natural weathering

Natural weathering was performed at Clermont-Ferrand (Central town in France, latitude 45_450 N and longitude 3_100 E, altitude 329 m) during August, September and October 2008 (respectively maximum temperature: 24 and 26 °C, sun: 265 and 247h per month). Films were fixed on aluminium holders mounted on 45° racks, facing south.

The samples were submitted daily to sunlight and removed periodically for analysis.

4 Rheology

It is well-known that the evolution of the rheological material properties directly reflects changes in molecular parameters. The linear viscoelastic properties in dynamic experiments are sensitive both to the chain scission and to the three-dimensional network formation. Thus, melt rheology provides a convenient tool to view the particular behavior due to the competition of chain scissions and recombination reactions occurring through ageing [18]. Molecular changes upon photooxidation were monitored by melt viscoelasticity experiments in oscillatory shear mode using a rotational controlled strain rheometer (ARES / Rheometric Scientific) equipped with parallel plates

geometry. Their diameter was 8mm and the gap between the plates was about 1mm. In all cases, the values of the strain amplitude were checked to ensure that all measurements were conducted within the linear viscoelastic region. At different time during the photoageing, a frequency sweep extending from 0.1 to 100 rad/s was performed. All experiments were carried out at fixed temperature slightly above the melting temperature, previously determined by DSC measurement. The stability of oxidized samples at experimental temperature with respect to the measurement duration has obviously been verified.

5 Thermal analysis

The calorimetric analysis was carried out using a Differential Scanning Calorimetry (Mettler DSC-30), calibrated with high purity standards. The measurements were performed under inert atmosphere (N₂ flow), at a heating rate of 10°C/mn in the temperature range -50 to 200°C. The samples (ca. 15 mg) were initially heated (first scan) and the melting temperature and enthalpy (T_{m1} and ΔH_{m1}) determined. During the cooling scan the crystallization temperature (T_c) and the enthalpy of crystallization (ΔH_c) were measured. After this thermal treatment, during the second scan the cold crystallization enthalpy (ΔH_{cc}), if present, the melting temperature (T_{m2}) and the enthalpy of fusion (ΔH_{m2}) were calculated.

RESULTS

1. Molecular structure evolution upon photoageing

1.1 Case of aliphatic homopolymers

Both scission and/or recombination reactions compete during polymer ageing involving an evolution of the molecular structure. One of them is predominant and characterises the overall behavior of the oxidized sample. Our aim is to evaluate the relationship between chemical structures and evolution of molecular properties of (co)polyesters through photoageing. Elsewhere, it is well-known that the evolution of the rheological material properties (dynamic viscoelastic

properties) directly reflects changes in molecular parameters. Hence, dynamic oscillatory measurements were carried out upon photoageing of considered (co)polyesters. A modification of the viscoelastic properties of every material is highlighted, indicating a molecular structure evolution from the start of the photo ageing.

No single parameter can be used to characterize the stress-strain relationship in viscoelastic material. But, it is well-known that the zero shear viscosity η_0 depends on the molecular weight and obeys to a power law [19]:

$$\eta_0 \propto M_w^\alpha$$

The zero shear viscosity η_0 can be obtained from the complex viscosity $\eta^*(\omega)$:

$$\eta^* = G^*(\omega) / i\omega = \eta' - i\eta''$$

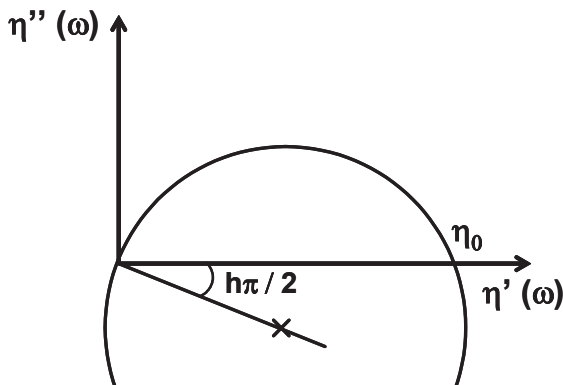
$$\text{and } |\eta^*|_{\omega \rightarrow 0} = |\eta'|_{\omega \rightarrow 0} = \eta_0$$

An empirical rheological model used to fit dynamic data is the Cole-Cole distribution expressed by [20-22]:

$$\eta^*(\omega) = \eta_0 / [1 + (i\omega\lambda_0)^{1-h}]$$

Where λ_0 is the average relaxation time and h the parameter of the relaxation-time distribution.

This model predicts the variation of the viscosity components (η'' versus η') to be an arc of circle in the complex plane. From this representation it is easy to determine the parameters of the distribution: η_0 is obtained through the extrapolation of the arc of the circle on the real axis and the distribution parameter h through the measurement of the angle $\Phi = h\pi/2$ between the real axis and the radius going from the origin of the axis to the center of the arc of the circle (see scheme 2).



Scheme 2- Cole-Cole plot.

Figure 1 displays the evolution of complex viscosity components through the accelerated photooxidation of fully aliphatic homopolymer 4-12 at 95°C. The Cole-Cole plots in figure 1 (η' versus η'') exhibit a strong decay of zero shear viscosity η_0 through the first hours of the UV exposure (0 to 50 hours). Thus, mass-average molecular weight rapidly decreases

from the beginning of the photooxidative process pointing out that scission reactions prevail.

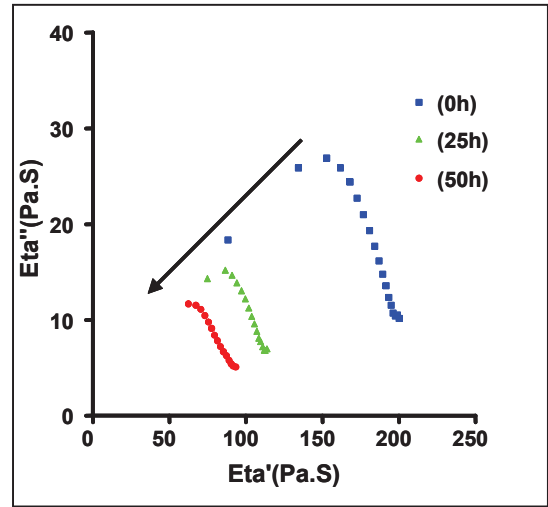


Figure 1- Cole-Cole plots for 4-12 upon accelerated photoageing. The viscoelastic properties were measured at 95°C.

The evolution of the storage G' through photooxidation of cyclo aliphatic polymers at 105°C is exemplified in Figure 2 in case of PBCHD₅₂.

At the initial time ($t=0$), G' is smaller than G'' , and both moduli vanish at low frequencies (terminal zone, $G' \propto \omega^2$, $G'' \propto \omega$). So, the frequency dependence curves show a liquidlike behaviour what is typical of a viscoelastic material. Then, the shapes of $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ change over the course of irradiation (not shown). As photoageing proceeds, G' and G'' show a power-law variation with respect to the frequency of oscillation ($G', G'' \propto \omega^n$). G' increases rapidly and becomes larger than G'' , which is a characteristic feature of crosslinked system. The modulus G' of the fully crosslinked samples ($t=50$ hours in figure 2) appears frequency independent.

In conclusion, from these data, the photoageing of cyclo aliphatic polymers leads to a tridimensional network.

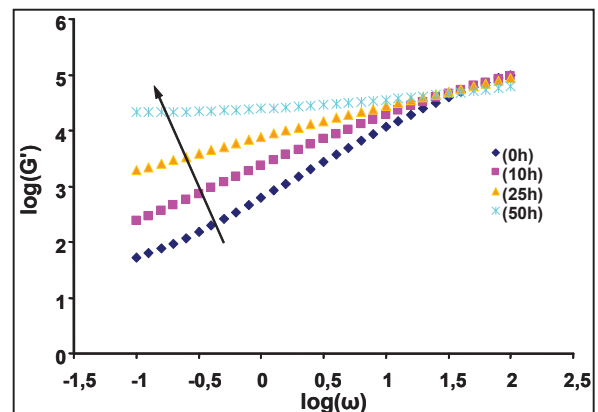


Figure 2- Evolution of the elastic modulus versus UV irradiation in case of PBCHD₅₂. The viscoelastic properties were measured at 105°C.

Similarly, Cole-Cole plots put in evidence that predominant process occurring through photoageing of PBCHD is crosslinking. However, in this latter representation upon photoageing, changes give additional information and details about the mechanism.

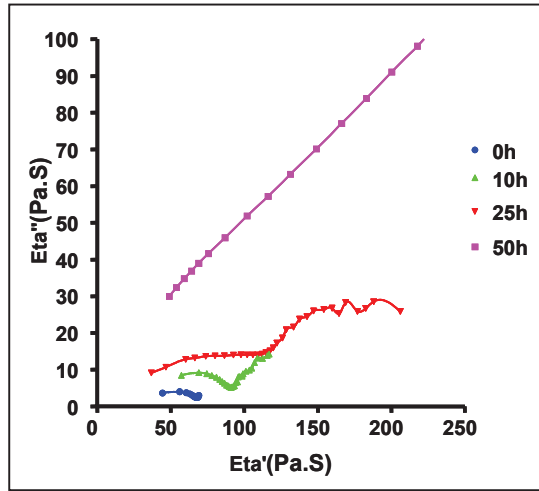


Figure 3- Cole-Cole plots for PBCHD₉₁ upon accelerated photoageing. The viscoelastic properties were measured at 175°C.

Figure 3 shows the evolution of complex viscosity components through the photooxidation of PBCHD₉₁ films upon accelerated conditions. First at all, after 50 hours of UV exposure, η'' looks like a straight-line versus η' which is the typical feature of a crosslinked system [18]. In case of a gelling system, the zero shear viscosity becomes infinite and unmeasurable. However, the evolution of the dynamic viscosity displays the evolution of molecular weight in the first stage of photo-oxidation of PBCHD. From this representation, it is easy to put in evidence

the superposition of an arc of the circle and a distorted line from the start of the UV exposure (10 hours). Hence, the Cole-Cole plots exhibit a double distribution from the beginning of UV irradiation indicating two molecular weight distributions. The increase of η_0 determined from the extrapolation of the arc of the circle on the real axis points out that recombination reactions strongly occur. Moreover, the additional straight line provides evidence of chains recombination which rapidly prevail. After 50 hours of exposure, the material is fully crosslinked.

Finally, in case of cycloaliphatic polymers the recombinations strongly prevail leading to a tridimensional network (crosslinking)

1.2 Case of random copolymers

Copolymerization is a way to balance properties and performances of the materials. However, beside their specific mechanical and thermal properties, their durability towards photoageing is a property of great importance too. Elsewhere, the correlation between chemical composition and degradation mechanism is a prime scientific interest.

A dual process scissions/ recombinations is exhibited too in case of cycloaliphatic copolymers ((4-12)/PBCHD-30/70). However, an unusual feature is observed involving firstly recombinations (increase of η_0 at 25 hours of exposure upon accelerated conditions) and then drastic scissions upon accelerated photodegradation as well as through natural weathering (see figure 4). While 4-12 undergoes only chains scissions, at the very beginning of the irradiation, chains recombination process ascribed to PBCHD units prevail. However, the overall behavior is finally those of linear aliphatic part (4-12).

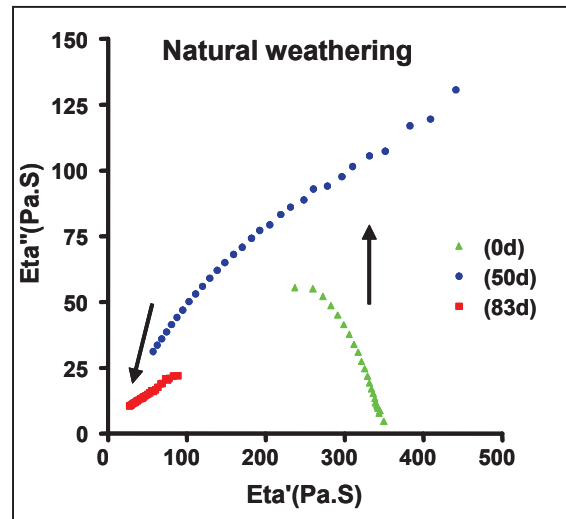
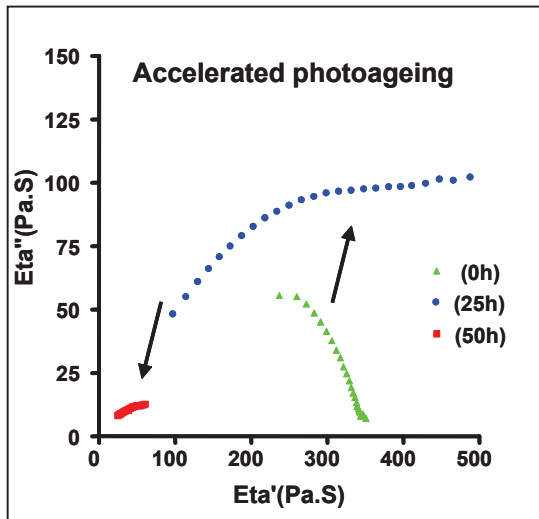


Figure 4- Changes in Cole-Cole plots in case of aliphatic copolymer (4-12)/PBCHD-30/70 upon A-accelerated photoageing; B-natural weathering. The viscoelastic properties were measured at 135°C.

On the contrary, in case of aliphatic-aromatic copolymers, recombinations are solely observed all over the course of the photoageing and crosslinking rapidly takes place. The Cole-Cole plots in Figure 5 are characteristic of a gelling system. After 25 hours of irradiation, the material is fully crosslinked.

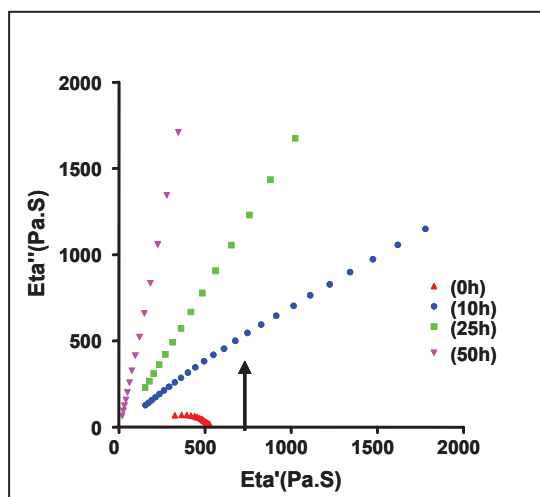


Figure 5- Changes in Cole-Cole plots in case of aliphatic-aromatic copolymer (4-12)/PBT-30/70 upon accelerated photoageing. The viscoelastic properties were measured at 205°C.

2. Comparison of natural weathering and accelerated photo-ageing

As upon accelerated photoageing, the change of viscoelastic properties through natural weathering of cycloaliphatic copolymers ((4-12)/PBCHD-30/70 has been monitored. Dynamic oscillatory measurements highlight a modification of the molecular structure of the material from the start of UV exposure (see figure 4). Likewise for accelerated photo-ageing, recombinations reactions firstly take place (50 days of outdoor exposure), but, at 83 days Cole-Cole curve shows a strong decay of the molecular weight due to chain scissions process which prevails.

In case of aliphatic-aromatic copolyester, a good agreement between the behavior upon accelerated and natural conditions is also observed. The shape of $G'(\omega)$ changes over the course of natural sunlight radiation (not shown). As photo-ageing proceeds, G' increases rapidly and becomes larger than G'' , moduli appear as frequency independent which is a characteristic feature of crosslinked systems.

An alternative way is to plot the « apparent » viscoelastic exponents n' in the terminal zone ($G' \propto \omega^{n'}$), obtained from the approximate scaling laws of the frequency dependence of $G'(\omega)$ versus UV exposure time. The values of apparent viscoelastic exponent decrease during the irradiation acting that recombinations are predominant leading to rapid crosslinking. Similar pattern is observed through natural weathering. The figure 6 draws the evolution of the ratio $n'(\text{after irradiation})/n'(\text{at time zero})$ for different exposure time upon accelerated conditions.

On the basis of viscoelastic data, it is possible to evaluate an acceleration factor (about 40) providing a time scale equivalence in order to compare all data both obtained through accelerated and natural ageing. The Figure 6 displays the corrected kinetic curve of the ratio $n'(\text{after irradiation})/n'(\text{at time zero})$ upon natural photo-ageing, compared to these obtained from the accelerated procedure. The two curves are well-superimposed and act as a proof of the reliability of the calculated acceleration factor f all along the photoageing process.

Finally, we assume that mechanisms of the photodegradation are quite similar upon accelerated conditions as through natural weathering. Hence, UV exposure is the main parameter inducing degradation when the studied (co)polyesters are exposed to the climatic environment.

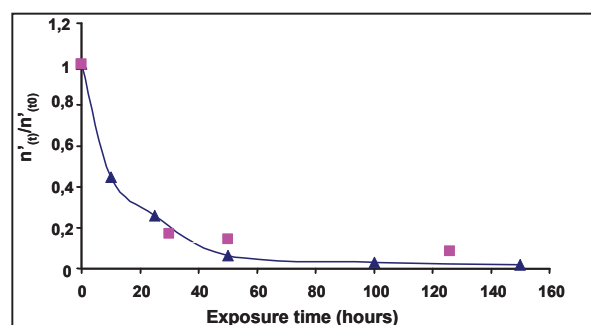


Figure 6- Superimposition of data obtained through natural (■ symbol) and accelerated ageing (▲ symbol) using an equivalent time scale: rheological data, changes of apparent

3. Impact of the stereochemistry

The PBCHD is very interesting aliphatic polyester as it contains in the monomeric unit an aliphatic ring, whose stereochemistry largely influences the final properties of the material. In particular, the *trans* stereoisomer tends to improve chain packing, capacity to crystallize and crystal perfection [15,23]. For instance, for the fully *trans* PBCHD the crystallization temperature measured during the cooling from the melt (T_{cc}) is 140°C and the enthalpy about 40 J/g. It is sufficient a *trans* content of 72% to cause a decrement of T_{cc} of about 80°C and to reduce to half the crystallization enthalpy, whereas a *trans* content of 52% completely prevents the crystallization.

Above, the studied PBCHD sample was characterized by a low *trans* content (52%), whereas the PBCHD units in the copolymer (4-12)/PBCHD-30/70 are characterized by a *trans* percentage of about 90%.

Considering that the degradation of polymers often occurs as a non uniform or heterogeneous process, it is important to consider the development of such heterogeneities to correctly interpret ageing mechanisms. The effect of physical structure and morphology on the degradation behavior of semi-crystalline polymers has been a subject of investigation. On the basis of oxygen diffusion-controlled process [24,25], the extent of degradation is expected to decrease with the increase in the degree of crystallinity and molecular orientation. Thus, it is often assumed that oxidative degradation takes place essentially in amorphous phase.

Hence, it appears important to check the impact of the *trans* content, and then the stereochemistry, on the photodegradability of the materials.

From our experimental results, we claim that the mechanisms of photodegradation in similar whatever is the *trans* content value: recombination prevails leading to crosslinking. However, the figure 7 highlights that the kinetics are different. As expected, the amorphous sample undergoes rapid degradation whereas the PBCHD with the highest *trans* content is poorly sensitive toward photooxidation.

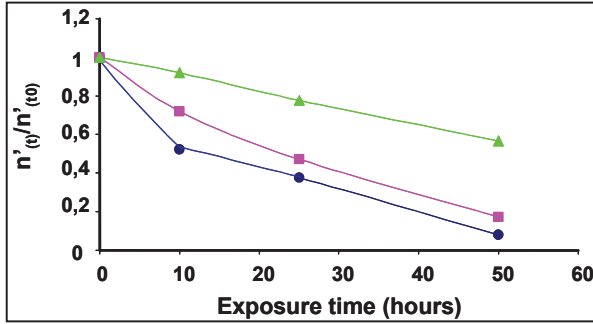


Figure 7- Changes of apparent exponents n' (after irradiation)/ n' (at time zero) for storage modulus G' upon photodegradation under accelerated conditions in case of PBCHD for different content of *trans* units: ● PBCHD₂₆ with 26% of *trans* units, ■ PBCHD₅₂ 52% and ▲ PBCHD₉₁ 91%.

Changes in crystal phase through photoageing were evaluated by DSC analysis: the melting temperatures and enthalpies from the first and second heating scans and the enthalpy of crystallization (ΔH_c and ΔH_{cc}) were measured. All the data are

summarized in the Table 2. Firstly, it is notable that PBCHD₅₂ is a semicrystalline sample, whereas in our previous work [15] it appears fully amorphous. This behaviour is due to the technique used for the film preparation, which induces the formation of an ordered phase.

Moreover, from the data obtained during the first heating scan it is possible to evaluate the effects of the photoageing directly on the crystalline phase. For all the samples the melting enthalpy slightly decreases, indicating that the crystal phase is partially destroyed. Accordingly, also the melting temperatures decrease, due to the presence of less perfect crystals. By considering the effect of the *trans* content, it is notable that the PBCHD₅₂, which is characterized by the lowest crystal perfection, is affected by the damage of the crystalline phase at short irradiation times. The samples characterized by high *trans* content and, then, by high crystal perfection, instead, are damaged at long exposure times. For example, in PBCHD₉₁ the crystallinity is reduced of about 40% at $t=50h$.

On the other hand, the cooling curve and the second heating scan are affected by the chemical modifications occurred in the chains after the UV irradiation. In particular, at long exposure times, the crosslinking prevails: in agreement with this result, all the samples show a decrement of melting enthalpy and temperature. This effect is particularly evident in PBCHD₅₂. Thus, our data suggest that UV irradiation causes strong damage in the crystalline phase and strong modifications of the crystallization ability of the materials.

Tsuji get similar results in case of PLLA, where polymer chains are photodegradable also in the crystalline regions, even if their photodegradability is lower than in the amorphous region [9].

Samples/ UV exposure time	0 hours	10 hours	25 hours	50 hours
PBCHD ₅₂				
$T_{m1}(^{\circ}C)$	73	73	74	72
$\Delta H_{m1}(J/g)$	32	27	27	26
$\Delta H_c + \Delta H_{cc}(J/g)$	6 + 4	6 + 3	3 + 2	1 + 2
$T_{m2}(^{\circ}C)$	83	79	79	77
$\Delta H_{m2}(J/g)$	10	9	6	3
PBCHD ₇₂				
$T_{m1}(^{\circ}C)$	125	122	118	107
$\Delta H_{m1}(J/g)$	40	34	32	31
$\Delta H_c(J/g)$	35	34	30	27
$T_{m2}(^{\circ}C)$	124	123	119	107
$\Delta H_{m2}(J/g)$	35	35	30	27
PBCHD ₉₁				
$T_{m1}(^{\circ}C)$	164	157	156	153
$\Delta H_{m1}(J/g)$	41	37	36	24
$\Delta H_c(J/g)$	38	37	36	34
$T_{m2}(^{\circ}C)$	160	157	156	152
$\Delta H_{m2}(J/g)$	37	37	36	33

ΔH_c measured during cooling

ΔH_{cc} cold crystallization measured during second run,

not observed in case of PBCHD 72 and PBCHD 91

Table 2: DSC data obtained on the films of PBCHD, photoaged at different times.

CONCLUSIONS

Finally, the following conclusions can be derived from the mentioned above experimental results for the photodegradability of a set of (co)polyesters based on poly(alkylene dicarboxylate)s.

- chains scissions are predominant in case of fully linear aliphatic polymers and define the overall behavior under photoageing (4-12)

- the introduction of aliphatic ring into the macromolecular backbone clearly affects the behavior inducing a chain recombinations. As the photooxidation proceeds, recombinations lead to crosslinking (see PBCHD).

The main interest of these copolyesters consists in a possible balance of the properties:

- the introduction of aromatic units drastically modified the behavior of the linear aliphatic polyesters. In case of the studied copolymers, only chain recombinations are observed and a tridimensional network is rapidly formed.

- the combination of linear and ring in fully aliphatic polyester modifies the overall behavior of the material. A specific dual process is highlighted, scissions/recombinations counterbalance and the photoageing could involve successive steps.

A screening of photodegradability has been achieved and a set of copolyesters could be available. Elsewhere, while aliphatic copolyesters are biodegradable, aromatic units tend to decrease the biodegradable character. So, the correlation found between chemical structures, composition and final properties and durability enables to design materials with desired well-adapted performances according to their final destination (physical, thermal and mechanical properties, but also, durability).

However, as other properties, photodegradation ability depends on the crystalline phases of the sample. Evolution of the microstructure of polyesters as PBCHD has to be deeply investigated through photooxidation and it appears as needed further scientific developments. Elsewhere, the relationship between photo- and bio-degradability upon lifetime use has to be deeply clarified too. While chain scissions upon UV irradiation are expected to accelerate enzymatic degradation [6 in case of PLLA], crosslinking is predicted to reduce the percent mineralization [7 in case of PBAT]. However, we exhibit that scissions and recombinations could strongly compete upon UV exposure. Elsewhere, photoageing induces the formation of carbonylated and hydroxylated by-products which increase the hydrophilic character of the material. Thus, the biodegradable character upon lifetime use remains questionable.

REFERENCES

- [1]Berti C, Celli A, Marchese P, Barbiroli G, Di Credico F, Verney V, Commereuc S. Novel copolyesters based on poly(alkylene dicarboxylate)s: 2. Thermal behavior and biodegradation of fully aliphatic random copolymers containing 1,4-cyclohexylene rings. *Europ Polym J* 2009;45(8):2402-2412.
- [2]Berti C, Celli A, Marchese P, Barbiroli G, Di Credico F, Verney V, Commereuc S. Novel copolyesters based on poly(alkylene dicarboxylate)s: 1. Thermal behavior and biodegradation of aliphatic-aromatic random copolymers. *Europ Polym J* 2008;44:3650-3661.
- [3]Doi Y, Fukuda K, editors. Biodegradable plastics and polymers, *Studies in polymer science*, vol. 12, Amsterdam: Elsevier; 1994.
- [4]Albertsson A-C, editor. Degradable aliphatic polyesters, *Advances in polymer science*, vol. 157. Berlin, Germany: Springer, 2002.
- [5]Pagga U. Testing biodegradability with standardized methods. *Chemosphere* 1997; 35: 2953-2972.
- [6]Tsuji H, Echizen Y, Nishimura. Enzymatic degradation of poly (L-Lactic acid): effects of UV irradiation. *J Polym Environ* 2006; 14:239-248
- [7]Kijchavengkul T, Auras R, Rubino M, Ngouajio M, Fernandez RT. Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part II : Laboratory simulated conditions. *Chemosphere* 2008;71(9):1607-1616
- [8]Copinet A, Bertrand C, Longerias A, Coma V, Couturier Y. Photodegradation and Biodegradation Study of a Starch and Poly(Lactic Acid) Coextruded Material. *J Polym Environ* 2003;11:169-79.
- [9]Tsuji H, Echizen Y, Nishimura Y. Photodegradation of biodegradable polyesters : a comprehensive study on poly (L-Lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone). *Polym Deg Stab* 2006;91:1128-1137.
- [10]Kijchavengkul T, Auras R, Rubino M, Ngouajio M, Fernandez RT. Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I : Field study. *Chemosphere* 2008;71(5):942-953
- [11]Kijchavengkul T, Auras R, Rubino M. Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC. *Polymer testing* 2008; 27(1):55-60
- [12]Commereuc S, Bonhomme S, V. Verney. J. Lacoste. Photo-oxidation of polyoctenamer: Viscoelastic assessment of gel formation. *Polymer* 2000; 41: 917-923
- [13]Commereuc S, Gonon L, Gardette JL, Verney V. Melt viscoelastic as a tool to study polymer photooxidation. *Proc. XIIIth Int. Congress On Rheology, British Society of Rheology Ed., Cambridge, 2000.*
- [14]Barbiroli G, Lorenzetti C, Berti C, Fiorini M, Manaresi P. Polyethylene like polymers. Aliphatic polyesters of dodecanedioic acid 1. Synthesis and properties. *Europ Polym J* 2003; 39: 655-661.
- [15]Berti C, Celli A, Marchese P, Marianucci E, Barbiroli G, Di Credico F. Influence of molecular structure and stereochemistry of the 1,4-cyclohexylene ring on thermal and mechanical behavior of poly(butylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate). *Macromol Chem Phys* 2008; 209:1333-1344.
- [16]Lemaire J, Arnaud R, Lacoste J. *Acta Polym* 1988 ; 39 :27.

- [17]Lemaire J, Arnaud R, Gardette J.L, Lacoste J, Seiner H. Kunststoffe German Plastics 1986 ;76 :149.
- [18] Kumar A, Commereuc S, Verney V. Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization. Polymer Degradation and Stability 2004; 85:751-757
- [19]H.H. Winter in Gel point in encyclopedia of polymer science and engineering. New York: John Wiley & Sons; 1989
- [20]Verney V, Michel A. Representation of the rheological properties of polymer melts in terms of complex fluidity. Rheol Acta 1989;28:54.
- [21]Vega J.F, Munoz-Escalona A, Santamaria A, Munoz M.E, Lafuente P. Comparison of the Rheological Properties of Metallocene-Catalyzed and Conventional High-Density Polyethylenes. Macromolecules 1996 ;29 :960.
- [22]Montfort JP, Marin G, Monge P. Effects of constraint release on the dynamics of entangled linear polymer melts. Macromolecules 1984;17:1551.
- [23]Berti C, Binassi E, Celli A, Colonna M, Fiorini M, Marchese P, Marianucci E, Gazzano M, Di Credico F, Brunelle DJ. Poly(1,4-cyclohexylenedimethylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate): influence of stereochemistry of 1,4-cyclohexylene units on the thermal properties. J Polym Sci: Part B: Polym Phys 2008;46:619-630.
- [24]Clough RL, Gillen KT. Oxygen diffusion effects in thermally aged elastomers. Polym. Degrad. Stab. 1992;38 :47.
- [25]Commereuc S, Svecova L, Verney V. Morphological evolution of polyoctenamer upon photo-ageing Macromol Chem Phys 2003;204:76-82.

III.E.3. Conclusion

Les principales conclusions de nos travaux sont:

- Les scissions de chaînes sont prédominantes dans le cas des copolyesters totalement aliphatiques linéaires
- Des recombinaisons de chaînes sont observées dans le cas de polyesters cycliques. La structure morphologique impacte le comportement sous UV, dans tous les cas, les recombinaisons l'emportent et conduisent à la réticulation.
- L'introduction de noyaux aromatiques modifie radicalement le comportement des copolyesters aliphatiques linéaires. Dans le cas des copolymères étudiés, seules des recombinaisons de chaînes et la formation rapide d'un réseau tridimensionnel sont observées (cas similaire à l'Ecoflex® et polymères analogues).
- De la même façon, l'introduction de cycle aliphatique par copolymérisation dans un polyester aliphatique linéaire modifie fortement le comportement global sous irradiation. Un double processus est mis en évidence montrant que coupures et recombinaisons sont concomitantes et en compétition. Le mécanisme peut alors présenter deux étapes successives.
- D'après les résultats obtenus lors de la biodégradation à $t = 19$ jours, il semble que l'homopolymère aliphatique 4-12 soit caractérisé par une biodégradabilité intermédiaire et que le copolymère 4-12/PBCHD-30/70 soit caractérisé comme facilement biodégradable. L'homopolymère PBCHD et le copolymère (4-12)/PBT-30/70 ne sont quant à eux pas considérés comme biodégradables. Ceci peut être en partie expliqué par le fait que la dégradation n'a été suivie à ce jour que sur une période de 19 jours. Il est probable que cette dégradation ait atteint un seuil significatif pour un temps d'incubation prolongé.
- Nous avons également évalué l'impact du photovieillissement sur le maintien du caractère biodégradable de l'Ecoflex®. Nous avons observé que l'irradiation induit une phototransformation importante qui affecte positivement le caractère biodégradable.

III.F. Conclusion sur l'étude de la photodurabilité de différentes matrices (co) polyesters

L'évolution de la structure moléculaire au cours du photovieillissement des matrices polymères pures a été évaluée à l'aide de mesures rhéologiques à l'état fondu, pour des irradiations en conditions accélérées avec une enceinte type SEPAP 14-24. Nous avons également procédé à des expositions en conditions naturelles afin de vérifier les mécanismes et les cinétiques de dégradation. Des comportements types ont pu être dégagés.

Tout d'abord, nous avons vu que les réactions prédominantes induites sous exposition UV, au sein des deux principales matrices polyesters commerciales sont différentes. Dans le cas du PLA nous avons remarqué que la dégradation intervenait selon un double mécanisme: scissions et recombinaisons des chaînes sont concomitantes et conduisent à deux phases. Alors que les recombinaisons/réticulation sont prédominantes dans le cas de l'Ecoflex®. Des comportements semblables sont observés en conditions naturelles : une compétition importante entre les coupures des chaînes et réticulation dans le cas du PLA et un mécanisme de recombinaisons de chaînes/réticulation dans le cas de l'Ecoflex®.

Une comparaison des comportements entre l'Ecoflex®, commercialisé par BASF, et d'autres copolyesters aliphatiques-aromatiques de structure chimique similaire ((4-12)/PBT-30/70 et Enpol G8060®) ne met pas en évidence de différence notable : formation d'un réseau tridimensionnel de réticulation. Sur cette base, une étude portant sur les relations structures/durabilité a pu être engagée sur un panel de (co)polyesters synthétisés en laboratoire.

Un « screening » a alors été réalisé sur un ensemble de (co)polyesters afin de mettre en évidence de grandes tendances en termes de relations structures/durabilité.

Il ressort de notre étude que les polyesters linéaires aliphatiques sont très sensibles à la photodégradation et revêtent un caractère biodégradable fort. Les coupures de chaînes sont prédominantes et définissent alors leur comportement global lors de l'exposition UV.

Les propriétés mécaniques et thermiques de ces matériaux peuvent être améliorées par l'introduction de noyaux aromatiques. Les unités aromatiques tendent à diminuer notablement le caractère biodégradable et modifient profondément le comportement sous irradiation. Dans ce cas, la structure moléculaire évolue rapidement vers un réseau tridimensionnel de réticulation. Ce résultat est cohérent avec les études de Kijchavengkul et al. sur la photodégradation des copolyesters biodégradables notamment le PBAT, les auteurs ont constaté qu'un taux inférieur d'unités aromatiques défavoriserait les recombinaisons de chaînes [8].

Enfin, les polyesters cycliques expriment des propriétés intéressantes, et la stéréochimie peut jouer un rôle important sur l'ensemble de leurs propriétés finales d'usage, y compris sur la photodégradabilité.

Finalement, de grandes tendances sont arrêtées et aujourd'hui nous considérons que nous sommes en mesure de préparer des (co)polyesters en réponse à un cahier des charges, mettant la durabilité au même rang que toutes autres propriétés d'usage.

Cependant, la relation entre biodégradation et photodégradation est loin d'être évidente. Alors que les coupures de chaîne sous irradiation UV sont attendues à accélérer la dégradation enzymatique, la réticulation devrait réduire le taux de minéralisation. Cependant, nous avons montré que scissions et recombinaisons sont fortement compétitives sous exposition UV. Par ailleurs, le photovieillissement induit la formation de sous-produits carbonylés et hydroxylés qui augmentent le caractère hydrophile du matériau. Ainsi, le maintien du caractère biodégradable pendant toute la durée de vie d'un matériau reste un sujet discutable. A cela ajoutons que les essais de biodégradation ont été menés sur des temps courts, et sont très sévères. Il serait souhaitable de prolonger la durée du test à une centaine de jours afin d'affiner les résultats obtenus et de discriminer des (co)polyesters qui auraient été, dans cette première évaluation, considérés comme non biodégradables.

III.G. Références bibliographiques

- (1) Askanian, H.; Commereuc, S.; Verney, V.; Albert, C., Gary, L. L., Ralph, H. C., Giacomini, A. J., Eds.; AIP: 2008; Vol. 1027, p 1211-1213.
- (2) Motyakin, M. V.; Gerlock, J. L.; Schlick, S. *Macromolecules* **1999**, 32, 5463-5467.
- (3) Kruczala, K.; Motyakin, M. V.; Schlick, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 3387-3392.
- (4) Verdu, J. *Vieillissement des plastiques* ; AFNOR Techniques **1984**, 12-13.
- (5) Verdu, J. *Vieillissement des plastiques* ; AFNOR Techniques **1984**, 316-317.
- (6) Ploeger, R.; Musso, S.; Chiantore, O. *Progress in Organic Coatings* **2009**, 65, 77-83.
- (7) Witt, U.; Müller, R.; Deckwer, W. *Journal of Polymers and the Environment* **1997**, 5, 81-89.
- (8) Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Ngouajio, M.; Fernandez, R. T. *Chemosphere* **2008**, 71, 1607-1616.
- (9) Berti, C.; Celli, A.; Marchese, P.; Barbiroli, G.; Di Credico, F.; Verney, V.; Commereuc, S. *European Polymer Journal* **2009**, 45, 2402-2412.
- (10) Berti, C.; Celli, A.; Marchese, P.; Barbiroli, G.; Di Credico, F.; Verney, V.; Commereuc, S. *European Polymer Journal* **2008**, 44, 3650-3661.
- (11) Berti, C.; Celli, A.; Marchese, P.; Marianucci, E.; Barbiroli, G.; Di Credico, F. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209, 1333-1344.
- (12) Celli, A.; Barbiroli, G.; Berti, C.; Francesco, D. C.; Lorenzetti, C.; Marchese, P.; Marianucci, E. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, 45, 1053-1067.

Chapitre IV :

Déformulation des Biocompounds

IV.A. Introduction

Aujourd'hui, l'un des principaux problèmes d'environnement réside dans la gestion des déchets plastiques. C'est la raison pour laquelle le domaine des bioplastiques biodégradables ne cesse de croître [1,2]. Néanmoins pour de nombreuses applications, les propriétés des seuls bioplastiques ne sont pas suffisantes. Par conséquent, ces polymères biodégradables doivent être chargés pour l'obtention de composites à hautes performances. La charge d'origine végétale (fibres naturelles, farines de bois, amidon ou même céréales) joue le rôle de renfort et apporte des propriétés mécaniques améliorées et/ou augmente la quantité de matière biodégradable et renforce le caractère éco-environnemental. Ces éco-composés trouvent un champ d'applications important dans le domaine de l'emballage et de l'agriculture (films de paillage) [3,4].

En particulier, l'amidon est largement utilisé comme matière première dans la production de films en raison de son prix bon marché et son taux de biodégradation rapide [5]. Dans ce cas, l'ajout d'un plastifiant est indispensable à l'obtention d'un mélange (généralement glycérol) [6,7,8]. Le PBAT (Ecoflex®) et le PLA sont les principales matrices bioplastiques utilisées.

Dans ce contexte, l'étude de la durabilité de ces matériaux respectueux de l'environnement doit s'intéresser à des systèmes extrêmement complexes dont chaque constituant est susceptible d'évoluer. Il apparaît important d'être capable de suivre l'évolution de la formulation elle-même au cours du vieillissement.

Nous avons développé une méthodologie pour effectuer une détermination complète de la composition des biocomposites, basés sur une matrice thermoplastique et une charge amylacée plastifiée. Cette méthode repose sur des opérations d'extractions sélectives successives et met en jeu des techniques d'analyse complémentaire comprenant la chromatographie (HPLC), l'analyse thermique (DSC), la polarimétrie... afin de :

- Quantifier le ratio phase amylacée / phase thermoplastique
- Identifier les mélanges bioplastiques constituant la phase thermoplastique, en particulier la teneur éventuelle en PLA
- Déterminer et titrer le plastifiant

Par ailleurs, nous avons développé une méthode originale, basée sur l'analyse thermogravimétrique (ATG), permettant une détermination directe de la composition d'un biocomposite en une seule étape : quantités moyennes des différentes matières thermoplastiques et de la phase amylacée dans le mélange.

Notre méthodologie, mise au point sur des films industriels destinés au paillage agricole et sacherie, a été validée sur un grand nombre d'échantillons disponibles dans le commerce sous forme granulés et films.

IV.B. Eco-Matériaux

Les échantillons étudiés sont des biocomposites plastifiés contenant de l'amidon ou de la farine de céréale, des polymères biodégradables comme le PLA, co-polyesters synthétiques (comme Ecoflex ®) ou un mélange d'entre eux (comme l'Ecovio ®). Nous avons choisi d'illustrer notre méthodologie avec 7 échantillons dénommés : A, B, C, D, E, F (contiennent de l'amidon) et G (contient de la farine de céréales maïs).

IV.C. Présentation de la démarche

Il s'est agi dans un premier temps de mettre au point un protocole d'extractions sélectives décrit dans le schéma IV-1.

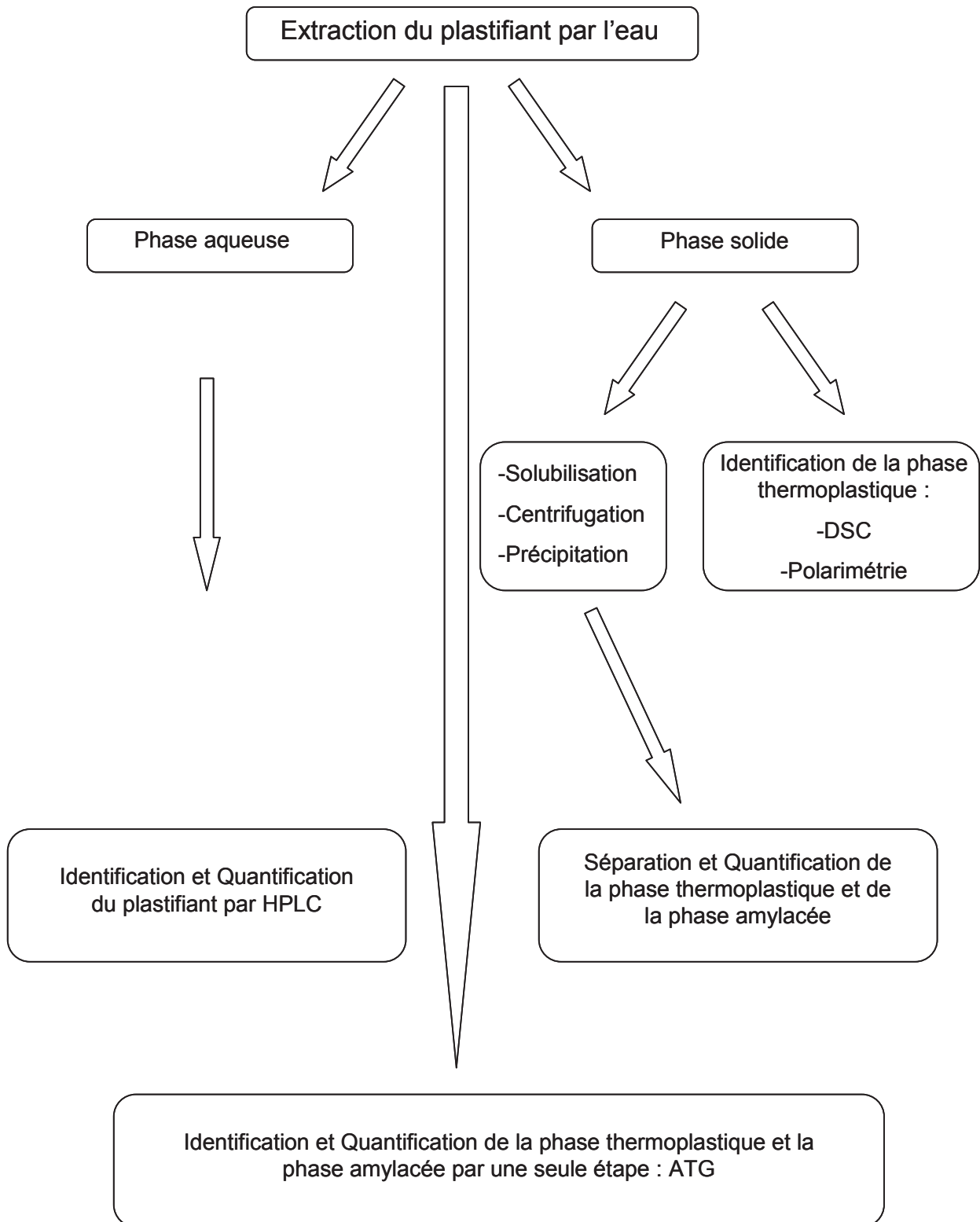


Schéma IV-1 Protocole d'extractions sélectives

IV.C.1. Extraction du plastifiant

Le solvant d'extraction choisi est l'eau. Le film brut est coupé en morceaux d'environ 1cm². Nous mettons dans un bécher environ 5g de film avec 90 ml d'eau. L'extraction se fait sous agitation, à température ambiante, pendant 48heures pour que tout le plastifiant soit extrait. Des durées de traitement plus longues ont été également réalisées (72h, 96h) sans donner de résultat significativement différent. Nous avons donc fixé à 48 heures le temps optimum d'extraction du plastifiant. La manipulation est également réalisée pour une concentration plus faible en film (2,5g de film dans 100ml d'eau) sans conduire à une différence (cf. IV-D).

La solution d'extraction est transvasée dans une fiole jaugée de 100 ml. Le film est rincé trois fois avec de l'eau, puis l'eau de rinçage est transvasée dans la fiole avant ajustement du trait de jauge.

La solution de plastifiant ainsi récupérée, contenant également un peu d'amidon non solubilisé, est clarifiée par centrifugation à 5600 tr/mn pendant trente minutes avant d'être injectée en HPLC pour analyse. Le film, après cette opération d'extraction, est séché à l'étuve à 60°C pendant 24h en vue des étapes suivantes.

IV.C.2. Séparation des phases amylicée et thermoplastique par solubilisation de la phase thermoplastique

Le chloroforme est identifié comme un bon solvant de la phase thermoplastique [9]. Le film séché obtenu précédemment après extraction du plastifiant est donc placé dans le chloroforme (environ 250mg de film pour 10ml de chloroforme) pendant une vingtaine de minutes sous agitation à température ambiante.

Dans ces conditions, seule la phase thermoplastique est solubilisée, toutefois le délitement de la phase amylicée conduit à une suspension qu'il est nécessaire de centrifuger pour obtenir une bonne séparation.

Les tubes à centrifuger sont en verre, et préalablement tarés. 10ml d'acétonitrile sont ajoutés à la suspension afin de diminuer la densité du solvant et permettre d'optimiser l'efficacité de la centrifugation, effectuée à 3500 tr/min pendant 30min. Une séparation des deux phases est alors obtenue, une phase liquide surnageant qui contient le thermoplastique (solution), et une autre phase amylicée sous forme

de particules est plaquée sur les parois du tube. La phase liquide (thermoplastique) est prélevée et remplacée par du solvant chloroforme/acétonitrile (1/1). La solution est à nouveau centrifugée. La manipulation est répétée trois fois. Après la dernière centrifugation, la phase liquide contenant la phase thermoplastique solubilisée est mise de côté et les tubes contenant la matière non solubilisée (phase amylacée) sont placés à l'étuve à 50°C pendant 24 heures.

La pesée des tubes après cette opération de séchage donne accès à la quantité de phase amylacée isolée sèche.

Le thermoplastique contenu dans la phase liquide est précipité avec du méthanol en excès puis récupéré après centrifugation à 3500 tr/min pendant 30min. Après prélèvement de la phase surnageante, les tubes contenant la phase thermoplastique sont placés à l'étuve à 50°C pendant 24 heures. La pesée des tubes après cette opération de séchage donne accès à la quantité de phase thermoplastique isolée sèche.

IV.C.3. Résultats et conclusion

Le tableau IV-1 ci-dessous répertorie les résultats obtenus pour les films biocomposites considérés dans cette étude, exprimés en pourcentages massiques ramenés à la masse initiale des films sans plastifiant :

	A	B	C	D	E	F	G
Masse thermoplastique (mg)	161,9	161,2	148,3	172,1	176,9	130,8	146,5
% phase thermoplastique/film sans plastifiant	64,8	64,5	59,3	68,8	70,8	52,3	58,6
Masse phase Amylacée (mg)	55,5	67,1	63,0	51,9	65,6	113,1	96,7
% phase amylacée/film sans plastifiant	22,2	26,8	25,2	20,7	26,2	45,2	38,7
Total (% exprimé par rapport à la masse initiale)	87,0	91,3	84,5	89,5	97,0	97,5	97,3
Ratio phase amylacée/phase thermoplastique	0,34	0,42	0,43	0,30	0,37	0,86	0,66

Tableau IV-1 : Quantification massique des constituants des films phase thermoplastique/phase amylacée par extractions sélectives

Le protocole opératoire basé sur la solubilisation de la phase thermoplastique et la séparation de la phase amylacée permet de quantifier ces deux phases. Cependant, des pertes de masse sont à remarquer (de quelques % à près de 15%). Elles trouvent leur origine dans le nombre de manipulations et peuvent être notamment attribuées à une partie de la phase amylacée restée en suspension dans la solution après précipitation du thermoplastique. On peut d'ailleurs observer un dépôt blanc après décantation de cette solution. Ce phénomène est de nature à induire une sous-estimation de la phase amylacée. Par ailleurs, le prélèvement de la phase liquide peut être incomplet et des traces de thermoplastique peuvent demeurer dans la phase amylacée. Enfin la précipitation du thermoplastique peut générer des pertes conduisant à une sous-estimation de cette phase.

En conclusion, cette méthodologie, basée sur la solubilisation/extraction sélective des phases amylacée et thermoplastique permet d'accéder à une détermination quantitative de ces deux phases et à leur ratio. Toutefois, il est nécessaire d'associer des techniques d'analyse conduisant à l'identification de la nature de ces deux phases, en particulier pour la détermination des polymères biodégradables constituant la matrice des biocomposites.

IV.D. Détermination qualitative et quantitative du plastifiant

La solution aqueuse d'extraction du plastifiant (voir IV.C.1) est analysée par chromatographie liquide (HPLC) qui permet à la fois une identification de la nature du plastifiant et son dosage.

IV.D.1. Conditions d'analyse en HPLC

Actuellement, le plastifiant le plus communément utilisé est le glycérol, on trouve également dans la littérature le sorbitol [10,11] et l'urée [12,13]. Nous avons retenu cette hypothèse pour identifier le plastifiant.

L'appareil HPLC est un Waters avec une pompe 600, équipée d'une détection réfractométrique Waters 2410. Nous avons travaillé en HPLC en phase normale avec une colonne polaire 125 / 3 Nucleosil 100-5 NH₂ RP Macherey-Nigel.

La phase mobile est: - Acétonitrile/Eau 95/5 pour l'analyse du glycérol et de l'urée

Temps de rétention : glycérol 5,3 min

Urée 3,5min

-Acétonitrile/Eau 70/30 pour l'analyse du sorbitol

Temps de rétention: glycérol 2,4min

Sorbitol 3,6min

avec un débit de pompe de 1ml/min

Comme nous pouvons voir les conditions HPLC sont les mêmes pour le glycérol et l'urée. Le pic de la solution étalon de l'urée est visible pour un temps de rétention de 3,5 min et de 5,3 min pour le glycérol, alors que le pic de sorbitol dans ces conditions n'est visible qu'après plus de 15 min. Vu ce temps long, nous avons décidé de changer les conditions HPLC pour le sorbitol. Le pic de la solution étalon sorbitol est visible après 3,6 min sur le chromatogramme, le pic du glycérol est à seulement 2,4 min pour une phase éluant enrichie en eau.

Des étalonnages ont été réalisés pour la détermination de la teneur en plastifiant, en particulier dans le cas du glycérol. Des solutions étalons ont été préparées dans l'eau (2g/L, 4g/L et 6g/L) et injectées chacune trois fois dans un souci de reproductibilité. Voir le chromatogramme sur la figure IV-1, étant entendu que le premier pic correspond au solvant de la solution injectée, le second correspond au glycérol. La figure IV-2 illustre la droite d'étalonnage dans le cas du glycérol.

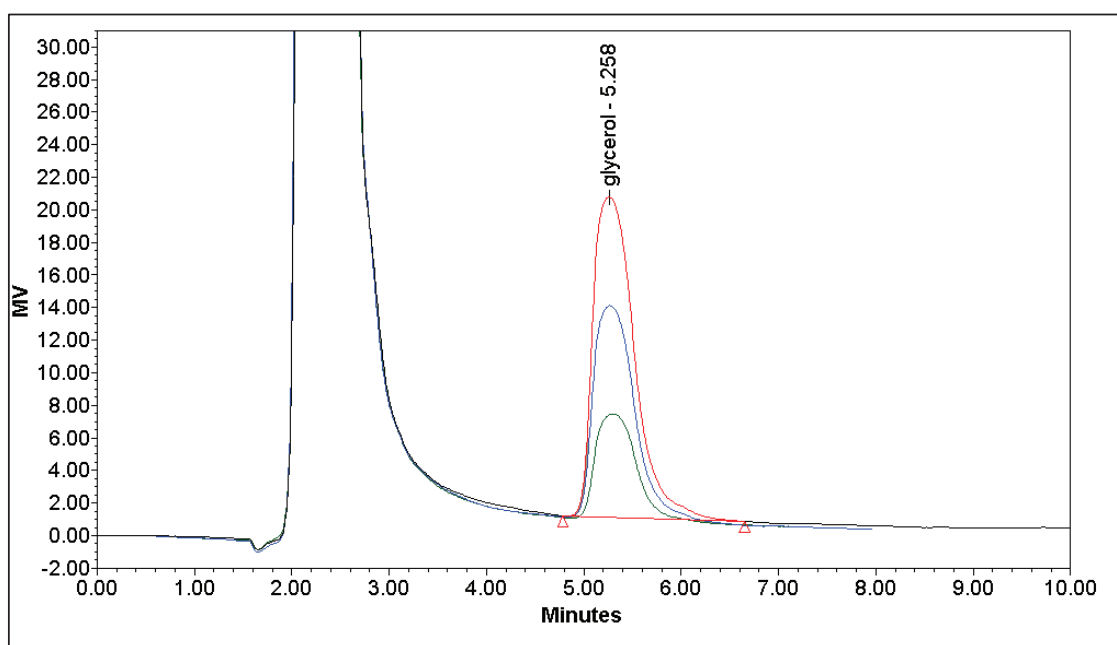


Figure IV-1 : Chromatogrammes HPLC pour les solutions d'étalon de glycérol dans l'eau (2g/L, 4g/L et 6g/L). Temps de rétention du glycérol = 5,3 min

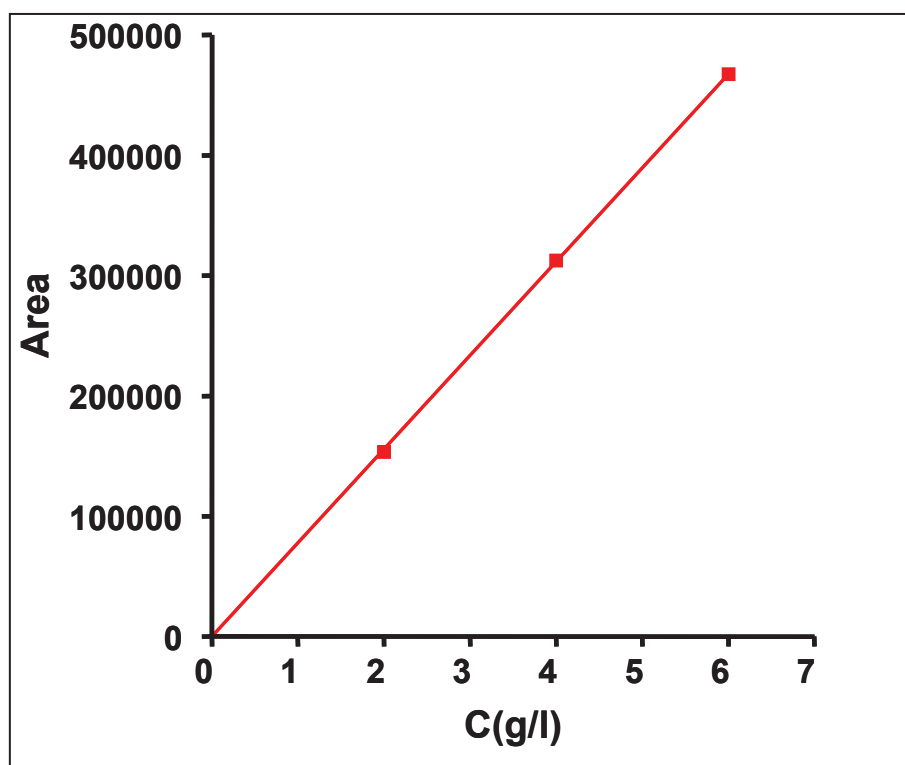


Figure IV-2 : Surface de pic de la solution étalon glycérol en fonction de la concentration

IV.D.2. Analyse de films industriels

Sur les chromatogrammes des solutions d'extraction obtenues pour les différents films considérés, le seul pic détecté est celui du glycérol. Le pourcentage de glycérol dans chaque échantillon est déterminé dans le tableau IV-2, exprimé en %massique ramené à la totalité du film initial.

Echantillon	Prise d'essai pour 100ml	% massique de glycérol
A	5g	4,5±0,2
	2,5g	4,1±0,1
B	5g	0,8±0,1
	2,5g	0,6±0,1
C	5g	4,5±0,1
	2,5g	4,6±0,1
D	5g	4,3±0,1
	2,5g	4,5±0,1
E	5g	5,1±0,0
	2,5g	5,1±0,1
F	5g	13,0±0,1
	2,5g	13,0±0,1
G	5g	9,4±0,2
	2,5g	9,6±0,2

Tableau IV-2 : Pourcentage massique de glycérol dans les différents écomatériaux considérés

L'opération d'extraction a été réalisée pour 2,5 g ou 5g de film dans 100ml d'eau (voir IV.C.1). On remarque que la quantité en film dans l'eau est sans impact sur le taux de glycérol extrait. Pour la suite nous fixerons les conditions de travail à 2,5g pour 100ml d'eau.

À partir de ces résultats, nous pouvons distinguer deux groupes d'échantillons : des matériaux pour lesquels la teneur en glycérol est plus importante et voisine de 10% (F et G) et les autres biocomposites dont la teneur en glycérol est voisine de 5% (A, C, D, E)). On notera la quasi absence de glycérol dans l'échantillon B. Nous supposons que la composition de cet échantillon est réellement différente :

- soit la formulation ne nécessite pas l'utilisation de plastifiant
- soit le plastifiant n'est pas simplement du glycérol. Cependant on soulignera qu'aucun autre pic n'est observée sur le chromatogramme, que la détection soit réfractométrique comme UV.

IV.E. Détermination qualitative de la phase thermoplastique

De nos jours, la grande majorité des éco-matériaux utilisés industriellement sont composés d'une matrice polymère biodégradable à base de PLA ou/et PBAT (tel que Ecoflex®).

Sur la base de cette hypothèse, un essai d'identification préalable de la phase thermoplastique a été menée en DSC après extraction du glycérol par l'eau.

IV.E.1. Analyse DSC

Les conditions d'analyse retenues sont :

Balayage en température à $+10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sous atmosphère d'azote, de -60°C à 180°C . Une première rampe sert à effacer l'histoire thermique de l'échantillon qui est ensuite refroidi dans les mêmes conditions, suivi d'une seconde chauffe à $\pm 10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Les températures de transition vitreuse et de fusion sont déterminées à partir des thermogrammes obtenus pour la seconde chauffe à l'exception de la température de fusion du PLA déterminée à partir de la première montée en température. En effet, dans ce cas particulier, lors de la seconde chauffe, aucun signal endothermique n'est observé. Ceci est attribué à la cinétique de cristallisation lente du PLA [14,15], la vitesse de refroidissement appliquée dans la cellule de DSC ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ne permet pas la recristallisation du PLA [16].

Les données relatives à différentes matrices thermoplastiques pures (PLA, Ecoflex®, Ecovio®) sont répertoriées dans le tableau IV-3 et permettent de distinguer clairement ces matrices.

	PLA	Ecoflex®	Ecovio®
$T_g (^{\circ}\text{C})$	58	-26	-32 61
$T_f (^{\circ}\text{C})$	153	122	120

Tableau IV-3 : Valeurs des températures de transition (T_g et T_f) pour les différentes matrices étudiées obtenues par DSC

La même analyse DSC est alors conduite pour les films écomatériaux considérés après extraction du plastifiant. La figure IV-3 donne le thermogramme obtenu pour D.

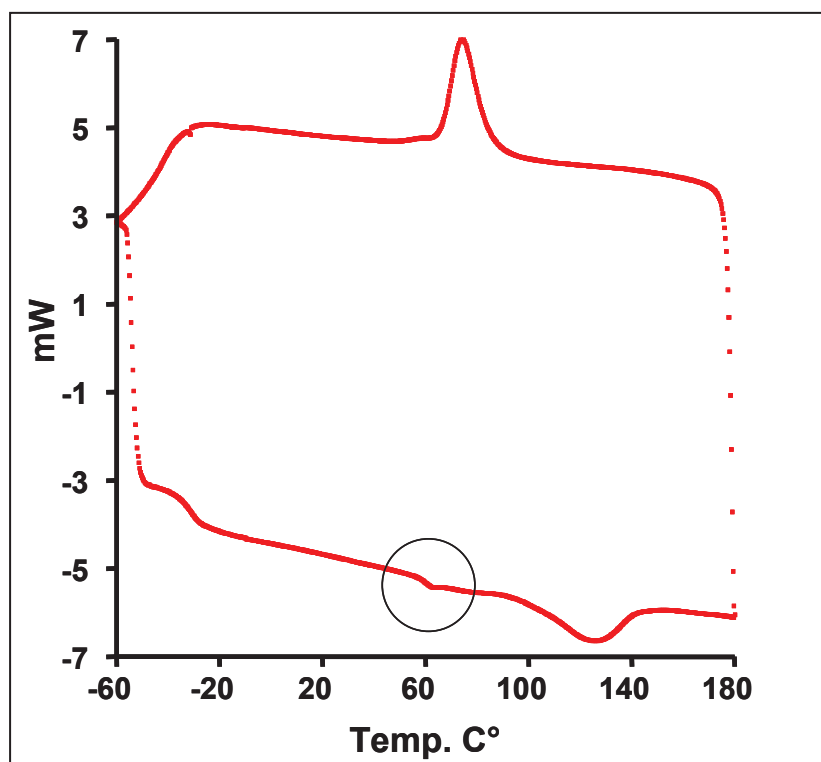


Figure IV-3 : Thermogramme DSC obtenu pour l'échantillon D

A partir de ce thermogramme nous avons déterminé les transitions thermiques de l'échantillon D. Nous remarquons bien une T_g à -30°C et une T_f à 125°C qui correspondent aux différentes transitions thermiques de l'Ecoflex®. Nous pouvons remarquer également une transition thermique de faible amplitude attribuable au T_g d'une phase PLA à 59°C .

Le tableau IV-4 rend compte des valeurs des températures de transition relevées en analyse DSC pour les films écomatériaux considérés.

	A	B	C	D	E	F	G
$T_g(^{\circ}\text{C})$	-31	-30	-27	-30	-28	-29	-26
	56		58	59	58		
$T_f(^{\circ}\text{C})$	118	127	124	125	125	122	116

Tableau IV-4 : Valeurs de T_g et T_f obtenues à partir des thermogrammes DSC pour les différents échantillons étudiés

Dans le cas de B, F et G une seule transition vitreuse a été remarquée entre -26°C et -30°C attribuable à une matrice type PBAT (Ecoflex®). En revanche, les données de DSC mettent en évidence deux transitions vitreuses dans le cas de A, C, D et E, une qui varie entre -26°C et -31°C correspond à la transition vitreuse de l'Ecoflex® et une autre entre +56°C et +61°C correspond à la transition vitreuse du PLA. A noter que les légères différences dans les valeurs des températures de transitions thermiques des mélanges révèlent les interactions entre les polymères respectifs [17,18].

Conclusion

La DSC ne donne pas une signature incontestable des composants de la phase thermoplastique. D'autre part, la sensibilité de cette technique s'avère insuffisante pour les faibles taux (de l'ordre de 10%). La présence de PLA notamment, dans les échantillons A, C, D et E, doit être confirmée par une technique complémentaire.

IV.E.2. Détection du PLA par polarimétrie

L'introduction de PLA dans la formulation des éco-matériaux apporte nettement une amélioration des propriétés mécaniques. L'unité monomère du PLA, l'acide lactique, est l'une des plus petites molécules à posséder un atome de carbone asymétrique. Elle existe donc sous deux configurations optiquement actives, l'isomère L(+) et l'isomère D(-) qui font dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée respectivement vers la gauche ou vers la droite[19]. Il est donc possible de vérifier la présence du PLA dans l'échantillon en effectuant des mesures de polarimétrie en solution à température ambiante.

Protocole :

Le solvant de solubilisation de la phase thermoplastique est le chloroforme (cf. IV.C). 0,15g de film après extraction du plastifiant (opération IV.C.1) sont placés sous agitation dans 20ml de chloroforme pendant une vingtaine de minutes. La solution est ensuite filtrée sous vide avec un filtre de porosité 0,45 µm. Le filtrat est à nouveau filtré dans les mêmes conditions afin d'éliminer toutes les particules solides non solubilisées en suspension (phase amyliacée). Nous avons également réalisé

des mesures de polarimétrie du PLA dissout dans du chloroforme (0,015g PLA dans 20ml CHCl_3).

Résultats :

Le tableau IV-5 ci-dessous donne les valeurs des pouvoirs rotatoires spécifiques (α) des échantillons considérés par l'étude:

	A	B	C	D	E	F	G	PLA
α°	-0,22	0,00	-0,12	-0,21	-0,16	0,00	0,00	-0,14

Tableau IV-5 : Valeurs du pouvoir rotatoire mesuré à 25°C pour des solutions de phases thermoplastiques dans CHCl_3

Des valeurs non nulles du pouvoir rotatoire (cas des solutions des films A, C, D, E) indiquent la présence de PLA dans la phase thermoplastique. Ce résultat confirme de façon indiscutable la conclusion avancée en DSC, pour laquelle la transition vitreuse du PLA était assez difficile à observer lors de l'analyse du film brut initial (cf. IV. E.1). En revanche les échantillons B, F et G ne contiennent pas de PLA.

Cependant, les mesures de polarimétrie ne permettent pas d'évaluer la concentration en PLA dans les solutions. En effet, les valeurs de α varient d'un grade à l'autre en fonction du ratio en isomères optiquement actifs. L'utilisation possible de grades différents de PLA par les fournisseurs des éco-matériaux considérés rend donc sa quantification dans les solutions impossible par mesure de α .

En conclusion, l'analyse en polarimétrie est une méthode rapide et simple de mise en œuvre pour identifier la présence de PLA dans la phase thermoplastique après extraction de celle-ci. En revanche, cette technique ne permet pas une analyse quantitative.

IV.F. Détermination quantitative de la formulation des films en une seule étape par analyse ATG

Nous avons vu que la méthodologie développée ci-dessus exige plusieurs étapes et de nombreuses manipulations, sources potentielles d'erreurs. Nous avons choisi de développer une méthode applicable aux films en une seule étape basée sur l'analyse thermogravimétrique en considérant que chaque constituant de l'échantillon possède

une température de dégradation suffisamment différente des autres pour permettre de les distinguer (voir schéma IV.1).

Les résultats obtenus seront bien entendu comparés aux compositions précédemment déterminées au travers du protocole de séparation par solubilisation/extraction sélectives/centrifugation.

Protocole :

L'ATG est utile pour déterminer les compositions des matériaux, lorsque les températures de dégradation des différents composants ne se superposent pas. Dans le cas contraire les interprétations des résultats deviennent difficiles et les risques d'erreurs importants [20]. C'est pourquoi, tout d'abord, il convient de mener des analyses préliminaires sur la stabilité thermique des matériaux constitutifs purs afin d'établir un protocole d'analyse et déterminer l'intervalle de température de dégradation pour chaque matériau.

La prise d'essai est de 20 à 25 mg environ exactement et la rampe de température programmée de 250 °C à 500 °C avec une vitesse de chauffe 1 °C/min sous atmosphère d'azote sec. Le débit d'azote dans la cellule est d'environ 40 mL/min.

Nous avons noté que, dans tous les cas, la dégradation s'exprime en une seule étape de décomposition franche, soit des pics dérivés de la courbe de perte de masse situés autour de 280 °C pour la phase amylacée [21], 320 °C pour le PLA [22] et autour de 360 °C pour l'Ecoflex® [23]. Ainsi, chaque perte de masse peut être utilisée pour estimer le pourcentage de chaque composant dans les mélanges.

La figure IV-4 montre la perte de masse de l'Ecovio® pendant la dégradation thermique, qui révèle les deux étapes de dégradation. La courbe dérivée (en gras) montre clairement deux pics : le premier à environ 325 °C attribué à la phase PLA et représente un peu moins de la moitié de l'échantillon. Le second, centré à environ 365 °C, est attribué à l'Ecoflex®.

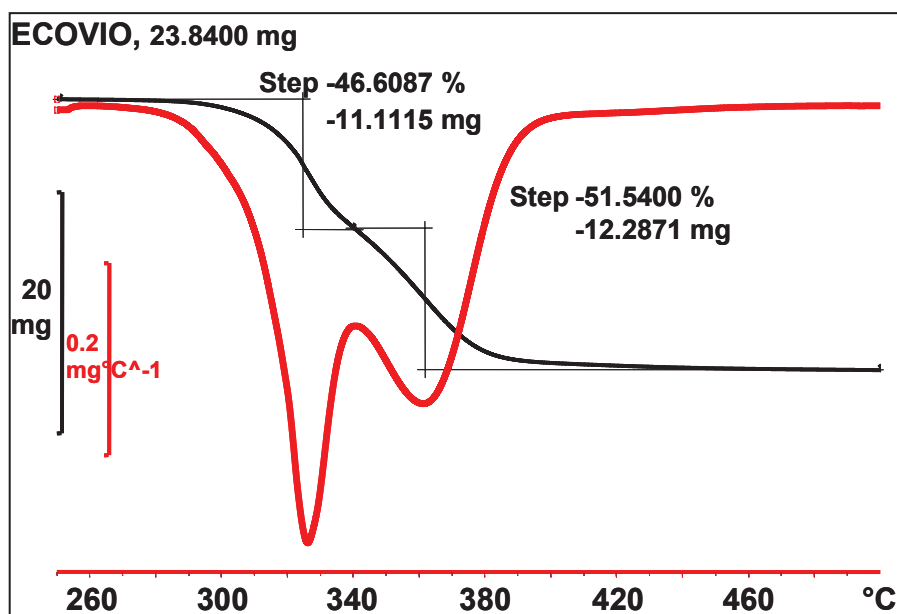


Figure IV-4 : Thermogramme ATG, perte de masse en fonction de la température pour l'Ecovio®

À noter qu'à 500 °C, la décomposition des bioplastiques biodégradables (Ecoflex®, PLA et Ecovio®) est considérée comme totale (plus de 98%). Ceci n'est le cas de la phase amyliacée, pour laquelle des résidus demeurent à cette température (même à 700 °C). Ceci a été déjà décrit dans la littérature [20,24]. Il convient donc d'intégrer cette masse résiduelle à la masse totale de la phase amyliacée dans les échantillons pour l'évaluation quantitative finale.

Soulignons qu'il est souhaitable, pour une meilleure précision, de travailler sur les courbes dérivées plutôt que les courbes de perte de masse brutes, mettant ainsi mieux en évidence des dégradations proches [25].

Par ailleurs, la volatilité relative du plastifiant (glycérol) exige de travailler sur les échantillons après extraction de ce plastifiant (cf. IV.C.1).

Résultats :

La figure (IV-5) montre l'évolution de la perte de masse d'un échantillon (F) pendant la dégradation thermique. Deux dégradations distinctes sont clairement identifiées. Une première autour de 280 °C marque la dégradation de la phase amyliacée dans le mélange et l'autre, autour de 360 °C, est attribuée à la dégradation de l'Ecoflex®. À 500 °C, une masse résiduelle de 3.69mg est liée à la phase amyliacée et doit être ajoutée à la quantification de celle-ci.

Par cette méthode, la quantification directe des constituants d'un film F après l'extraction du glycérol est rendue possible et conduit à environ 46% de phase amylacée pour 54% de phase thermoplastique.

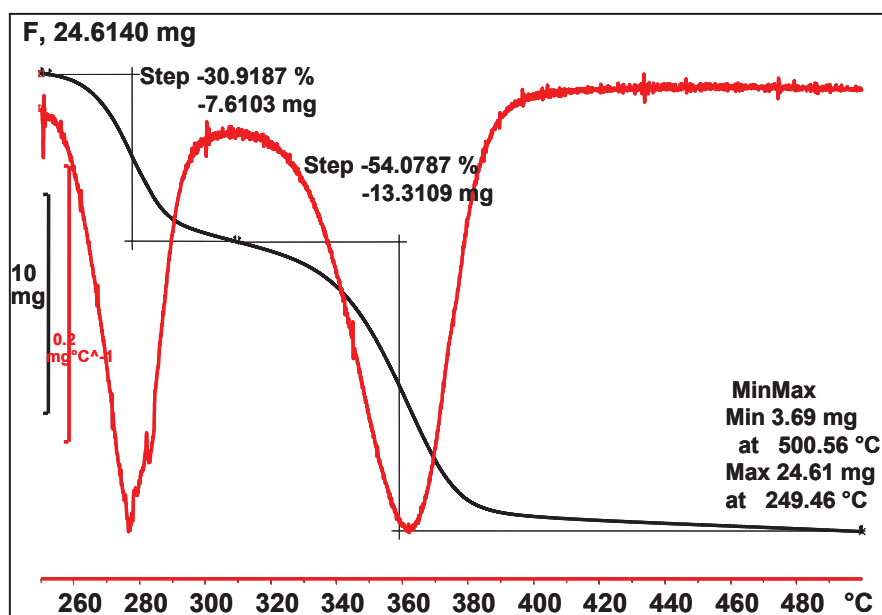


Figure IV-5 : Thermogramme ATG, perte de masse en fonction de la température pour l'échantillon F

De la même manière, l'analyse ATG de l'échantillon (A) a révélé trois pertes de masses distinctes (figure IV-6): la première avec un maximum de pic autour de 280°C est attribuable à la pyrolyse de la phase amylacée, la deuxième avec un pic autour de 320°C correspond à la décomposition du PLA et le troisième pic autour de 360°C correspond à la pyrolyse de l'Ecoflex®.

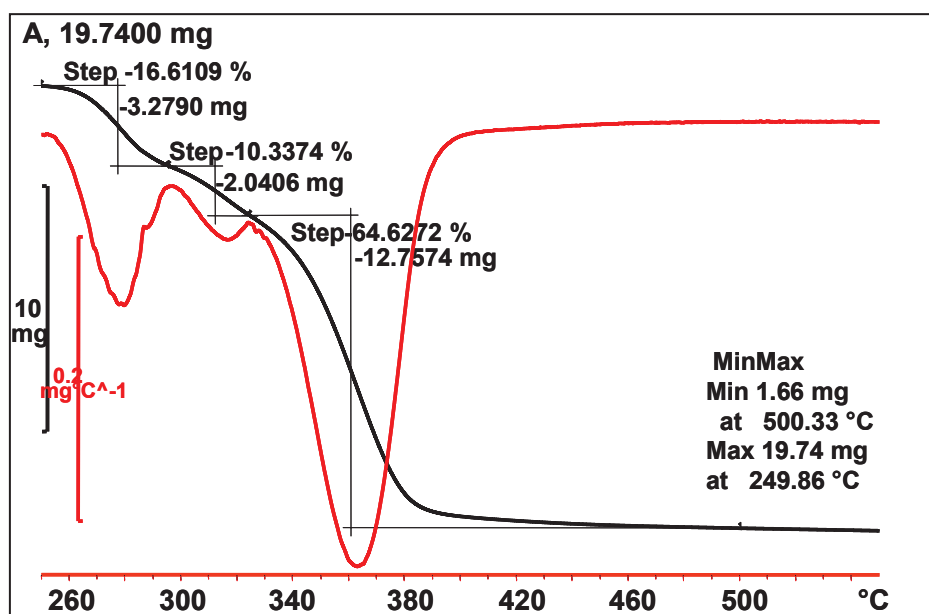


Figure IV-6 : Thermogramme ATG, perte de masse en fonction de la température pour l'échantillon A

Ainsi, la thermogravimétrie permet d'obtenir la composition de chaque échantillon considéré dans cette étude. L'analyse ATG a révélé la présence d'Ecoflex® dans tous les échantillons et a relevé la présence de PLA dans (A, C, D, E).

Les résultats obtenus sur les films analysés sont reportés dans le tableau IV-6 ci-dessous. On souligne la possible détermination de la composition de la phase thermoplastique, même pour des teneurs faibles en PLA (<10%).

	A	B	C	D	E	F	G	H
Phase amylacée (% massique)	25,1	29,0	27,5	24,9	27,8	45,9	38,8	27,1
PLA (% massique)	10,3	0	8,0	10,4	9,4	0	0	3,5
Ecoflex® (% massique)	64,6	71,0	64,5	64,7	62,8	54,1	61,2	69,4
Ratio phase amylacée /phase thermoplastique	0,34	0,41	0,38	0,35	0,40	0,86	0,63	0,37

Tableau IV-6 : Quantification des constituants des films biocomposites après extraction du plastifiant (glycérol) par analyse ATG

Discussion

Ces résultats s'avèrent cohérents avec ceux précédemment donnés dans le tableau IV-1 déterminés avec la méthode de solubilisation/extraction sélective et les ratios phase thermoplastique/phase amylacée sont similaires dans les deux cas. On notera que cette dernière méthode sous-estime la teneur en phase thermoplastique par rapport à la thermogravimétrie et ne permet pas d'identifier la nature des polymères biodégradables constitutifs de la phase thermoplastique.

Dans les deux cas l'extraction du plastifiant est une opération préliminaire. Nous avons trouvé le glycérol comme plastifiant dans tous les échantillons, hormis pour l'échantillon B que nous mettons donc de côté. Le glycérol a été dosé par HPLC. Le tableau IV-7 résume les résultats obtenus avec les deux méthodes en intégrant la teneur en plastifiant.

	% massique	A	C	D	E	F	G
HPLC	Glycérol	4,3	4,6	4,4	5,1	13,0	9,5
Gravimétrie	Phase Amylacée	24,4	28,4	22,1	25,6	40,4	36
	Phase Thermoplastique	71,3	67	73,5	69,3	46,6	54,5
ATG	Phase Amylacée	24	26,2	23,8	26,4	39,9	35,1
	PLA	9,9	7,7	9,9	8,9	0	0
	Ecoflex®	61,8	61,5	61,9	59,6	47,1	55,4
	Phase Thermoplastique	71,7	69,2	71,8	68,5	47,1	55,4

Tableau IV-7 : Comparaison des résultats entre la méthode d'extraction sélective et l'analyse ATG

On peut remarquer que la quantité élevée en phase amylocée dans les échantillons F et G justifie un taux important de glycérol. Le rapport phase amylocée/ plastifiant est compris entre 3 et 6 dans tous les échantillons considérés dans cette étude.

IV.G. Evolution de la formulation en cours de photovieillissement

Pour comprendre l'évolution de la composition des échantillons lors du vieillissement, nous avons exposé l'échantillon E aux irradiations UV durant 5 heures et 50 heures dans une enceinte type SEPAP 14-24. Nous avons ensuite déterminé la concentration du glycérol dans les échantillons vieillis, nous avons également calculé les taux d'insolubles qui constituent de la phase amylocée non soluble dans le chloroforme plus la partie du thermoplastique qui pourra devenir insoluble si le mécanisme de vieillissement accéléré se traduit par un processus de réticulation des chaînes macromoléculaires [26].

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV-8

Echantillons	Glycérol	Taux insolubles dans CHCl_3
E Film initial	5,1%	25,6%*
E Film vieilli 5H	2,3%	55,4%
E Film vieilli 50H	1%	75,9%

* Phase amylacée

Tableau IV-8 : Taux de glycérol et taux d'insoluble pour l'échantillon E en cours de photovieillissement en conditions accélérées (SEPAP 14-24)

On observe que le taux d'insoluble augmente avec le temps de vieillissement [27]. En effet, à 50h de vieillissement on a 75% d'insolubles contrairement à 25% pour le film non vieilli. Le taux de glycérol subit également un changement important, après 5 heures d'irradiation le taux diminue de moitié, à 50 heures de photovieillissement, la concentration en glycérol du film E a encore diminué de moitié.

Il est important de souligner que les films subissent un phénomène de déplastification, dès les premiers instants de l'exposition aux UV en conditions accélérées. Ce phénomène ne peut être attribué à un lessivage puisque exposition en conditions sèches, et conduira à une évolution brutale des propriétés mécaniques du film. Ce phénomène a déjà été rapporté et bien que le glycérol soit considéré comme un plastifiant peu migrant par rapport à d'autre polyalcool [28], Kuutti observe une diffusion important du glycérol au cours de vieillissement à la température ambiante [29].

IV.H. CONCLUSION

En conclusion, nous disposons d'un ensemble de méthodes complémentaires permettant de déterminer la composition d'un biocomposite (déformulation complète), soit :

- Identifier et quantifier le plastifiant
- Identifier et quantifier les bioplastiques de la phase thermoplastique
- Quantifier la phase amylacée

La quantification de la phase thermoplastique par solubilisation/extraction sélective est globale sans pouvoir séparer et identifier les différentes matrices dans les biocomposites, alors que la méthode ATG offre une détermination du pourcentage des différents types de thermoplastiques.

Les deux méthodologies sont fiables, mais l'ATG est plus facile à mettre en œuvre et nécessite moins de temps. La technique donne un résultat en une seule étape après extraction du plastifiant.

La méthodologie basée sur des processus de solubilisation / extraction / centrifugation / séparation successives peut paraître laborieuse mais présente l'intérêt d'isoler l'une ou l'autre des phases et l'on peut envisager une caractérisation plus approfondie ultérieure (détermination des températures de transition par DSC, analyse des masses par SEC...). Il faut admettre que l'analyse DSC ne permet pas aisément a priori d'identifier au regard des valeurs des différentes transitions thermiques les différents thermoplastiques dans les films biocomposites.

Les mesures de pouvoir rotatoire constituent une identification qualitative du PLA, même pour des taux très faibles, sans pouvoir permettre une analyse quantitative.

Cependant, à ce stade, si les teneurs en phase amylacée ont pu être évaluées, le développement ultérieur de ce travail résidera dans la caractérisation approfondie de cette phase amylacée.

Le vieillissement des films modifie la composition et la structure des polymères. En effet, d'après les résultats on constate qu'entre le film initial et le film vieilli, le taux de glycérol diminue de façon significative. En revanche, le taux d'insoluble augmente passant de 25.6% initialement à 55,4% après 5heures de vieillissement puis à 75.9% après 50heures de vieillissement. Ceci est dû au fait que le vieillissement a provoqué la réticulation de la phase thermoplastique, la rendant insoluble dans le chloroforme. On peut alors s'interroger sur le maintien de son caractère biodégradable.

IV.I. Références bibliographiques

- (1) Lunt, J. *Polymer Degradation and Stability* **1998**, 59, 145-152.
- (2) Van de Velde, K.; Kiekens, P. *Polymer Testing* **2002**, 21, 433-442.
- (3) Bastioli, C. *Polymer Degradation and Stability* **1998**, 59, 263-272.
- (4) Lörcks, J. *Polymer Degradation and Stability* **1998**, 59, 245-249.
- (5) Du, Y.-L.; Cao, Y.; Lu, F.; Li, F.; Cao, Y.; Wang, X.-L.; Wang, Y.-Z. *Polymer Testing* **2008**, 27, 924-930.
- (6) Lourdin, D.; Valle, G. D.; Colonna, P. *Carbohydrate Polymers* **1995**, 27, 261-270.
- (7) Fishman, M. L.; Coffin, D. R.; Konstance, R. P.; Onwulata, C. I. *Carbohydrate Polymers* **2000**, 41, 317-325.
- (8) Martin, O.; Schwach, E.; Avérous, L.; Couturier, Y. *Starch - Stärke* **2001**, 53, 372-380.
- (9) Furuhashi, Y.; Wakuda, H.; Yoshie, N. *SEISAN KENKYU* **2006**, 58, 353-355.
- (10) Krogars, K.; Heinämäki, J.; Karjalainen, M.; Niskanen, A.; Leskelä, M.; Yliruusi, J. *International Journal of Pharmaceutics* **2003**, 251, 205-208.
- (11) Gaudin, S.; Lourdin, D.; Le Botlan, D.; Ilari, J. L.; Colonna, P. *Journal of Cereal Science* **1999**, 29, 273-284.
- (12) Tang, X.; Alavi, S.; Herald, T. J. *Carbohydrate Polymers* **2008**, 74, 552-558.
- (13) Rouilly, A.; Geneau-Sbartaï, C.; Rigal, L. *Bioresource Technology* **2009**, 100, 3076-3081.
- (14) Yasuniwa, M.; Tsubakihara, S.; Sugimoto, Y.; Nakafuku, C. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2004**, 42, 25-32.
- (15) Vasanthakumari, R. *Polymer* **1981**, 22, 862-865.
- (16) Martin, O.; Avérous, L. *Polymer* **2001**, 42, 6209-6219.
- (17) Aubin, M.; Prud'Homme, R. E. *Polymer Engineering & Science* **1988**, 28, 1355-1361.
- (18) Schneider, H. A. *Polymer* **1989**, 30, 771-779.
- (19) Tsuji, H.; Ikada, Y.; Hyon, S.-H.; Kimura, Y.; Kitao, T. *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, 51, 337-344.
- (20) Vega, D.; Villar, M. A.; Failla, M. D.; Vallés, E. M. *Polymer Bulletin* **1996**, 37, 229-235.

- (21) Lluch, A. V.; Felipe, A. M.; Greus, A. R.; Cadenato, A.; Ramis, X.; Salla, J. M.; Morancho, J. M. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, 358-371.
- (22) Fan, Y.; Nishida, H.; Shirai, Y.; Tokiwa, Y.; Endo, T. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, 86, 197-208.
- (23) Mohanty, S.; Nayak, S. K. *Polymer Composites*, 31, 1194-1204.
- (24) Wang, X.-L.; Yang, K.-K.; Wang, Y.-Z.; Wu, B.; Liu, Y.; Yang, B. *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 81, 415-421.
- (25) Salla, J.; Morancho, J.; Cadenato, A.; Ramis, X. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2003**, 72, 719-728.
- (26) Henglein, A. *The Journal of Physical Chemistry* **1959**, 63, 1852-1858.
- (27) Charlesby, A.; Alexander, P. *The Journal of Chemical Physics* **1955**, 52, 699-709.
- (28) Orliac, O.; Rouilly, A.; Silvestre, F.; Rigal, L. *Industrial Crops and Products* **2003**, 18, 91-100.
- (29) Kuutti, L.; Peltonen, J.; Myllärinen, P.; Teleman, O.; Forssell, P. *Carbohydrate Polymers* **1998**, 37, 7-12.

Chapitre V :
Caractérisation et Etude du
Photovieillissement de
Biocomposites pour Application
Films de Paillage Agricole

V.A. Introduction

Au besoin d'améliorer les cultures en terme de qualité, rendement, précocité, protection contre le gel, limitation de l'évaporation de l'eau, ... les films de paillage sont nés en 1960 et se sont très vite développés lorsqu'en 1961 fut inventée une machine permettant leur dépose mécanique.

En 2005, les films plastiques en agriculture représentaient 75000 tonnes dont 14000 tonnes en films de paillage (soit 19%). 85% de ces films de paillage sont en polyéthylène. La durabilité de ces films correspond au cycle cultural, durée allant de moins de deux mois pour les cultures dites courtes telles que le maïs ou la salade, de deux à six mois pour les cultures dites longues telles que les tomates, les melons, les fraisiers,... et supérieure à six mois pour les cultures dites pérennes que sont la vigne et l'horticulture.

L'étape de récupération des films agricoles usagés est donc nécessaire mais fastidieuse. En effet, cela demande un coût et un temps de travail supplémentaire à l'agriculteur. Mais aussi, de part leur faible épaisseur et le contact avec le sol, les 75000 tonnes de déchets en matières plastiques issus de l'agriculture française après récupération et collecte, représentent environ 150000 tonnes de déchets constitués de plastiques mais aussi de terre, d'eau, de déchets organiques....

Les difficultés rencontrées pour la mise en place de solutions économiquement viables d'élimination des films de paillage usagés justifient le développement de matériaux biodégradables que l'on peut composter ou enfouir dans le sol. L'utilisation de ces matériaux apparaît comme une alternative intéressante pour réduire l'impact négatif des films de paillage en fin de vie [1].

Cependant, ces films de paillage agricole sont soumis à une exposition UV en cours d'usage et il apparaît intéressant d'évaluer leur comportement sous l'effet de la lumière.

L'objectif dans ce chapitre est de comprendre et d'analyser les comportements de films de paillage constitués d'un biocompounds polyester/phase amylacée (amidon ou farine de céréales) en photodégradation. Nous considérerons différents types de films, selon la source de l'amidon (maïs, pomme de terre) et selon son traitement

(farine de céréales ou amidon, déstructuration ou non), dans le but de caractériser les plus grandes susceptibilités à la photodégradation.

V.B. Eco-Matériaux

Les matériaux étudiés sont des échantillons industriels, nommés M2, M3 et PT4, il s'agit de biocomposites contenant de l'amidon ou de la farine de céréales, incorporé dans une matrice thermoplastique, qui peut provenir du maïs (M2, M3) ou de la pomme de terre (PT4). Cet amidon peut être déstructuré (M3, PT4) ou non (M2). Les matrices sont des polymères biodégradables comme le PLA, l'Ecoflex® ou un mélange d'entre eux.

Ces matériaux se présentent sous la forme de granulés ou de films obtenus à partir des granulés à l'aide d'une presse hydraulique dans les conditions de laboratoire (à 160°C pendant 30 secondes, pression 100 bars). Dans la suite nous utiliserons « Gr » et « F » accolés au nom des échantillons, pour faire référence respectivement aux granulés et aux films.

V.C. Caractérisation initiale des biocomposites

V.C.1. Détermination de la composition des biocomposites

Pour mieux comprendre les comportements des mélanges vis-à-vis des irradiations UV, il convient de déterminer la composition de chaque composite sur la base de la méthodologie développée au chapitre IV.

V.C.1.1. Extraction et dosage du plastifiant

Le plastifiant communément utilisé dans les échantillons est le glycérol. Après extraction et dosage par HPLC nous avons obtenu les résultats suivants (tableau V.1) :

	M2	M3	PT4
Pourcentage de glycérol (%)	15,6	4,6	4,3

Tableau V-1 : Pourcentage massique de glycérol dans M2, M3, PT4 déterminé par HPLC selon méthodologie développée en IV.C.1

V.C.1.2. Quantification des constituants des biocomposites par analyse ATG

L'analyse est conduite selon le protocole mis au point précédemment. En résumé, le tableau V-2 donne la composition complète des échantillons. La phase thermoplastique est constituée d'Ecoflex®, seul le biocomposite M3 comporte du PLA.

% Massique	M2	M3	PT4
Glycérol	15,6	4,6	4,3
Phase amylacée	35,4	21,8	25,7
PLA	0	11,3	0
Ecoflex®	49,0	61,3	70,0

Tableau V-2 : Quantification massique des constituants des films biocomposites considérés

V.C.2. Détermination du comportement rhéologique

Après détermination du domaine de viscoélasticité linéaire des différents matériaux, des essais rhéologiques ont été effectués sur les granulés et les films. Les paramètres rhéologiques des échantillons ont alors été mesurés à l'état fondu à 160°C pour un balayage en fréquences de 0,1 à 100 rad/s.

V.C.2.1. Les granulés

La figure III-1 montre la représentation de Cole-Cole dans le cas des granulés des différents échantillons. Comme l'Ecoflex®, M3 et PT4 montrent une courbe en forme d'arc de cercle, caractéristique d'une distribution monomodale de masse moléculaire. Une différence de viscosité newtonienne η_0 (point d'intersection entre l'arc de cercle et l'axe des abscisses) est visible.

Tout d'abord, lorsqu'on passe de l'Ecoflex® aux mélanges Ecoflex®/amidon la viscosité newtonienne apparente augmente ce qui signifie que le mélange est bien plus rigide que la matrice thermoplastique seule [2]. La viscosité newtonienne des biocomposites traduit les interactions fortes entre la charge amylacée et la phase thermoplastique [3]. Nous pouvons donc dire que l'ajout d'amidon dans l'Ecoflex® augmente la structuration du milieu : l'amidon a un effet renforçant. Cependant, le

maintien de la forme en demi-cercle de la représentation de Cole-Cole exprime l'obtention d'une compatibilisation des deux phases, liée à la déstructuration de la phase amidon dans les échantillons M3 et PT4.

Par ailleurs, la viscosité newtonienne apparente de PT4 est largement supérieure à celle de M3 alors que la teneur en charge est du même ordre de grandeur. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées au regard de la composition des granulés PLA dans M3).

On peut cependant penser que l'écart entre les deux échantillons M3 et PT4 est dû au fait que l'amidon utilisé dans PT4 est issu de la pomme de terre (20% amylose – 80% amylopectine) alors que celui utilisé dans M3 est issu du maïs (25% amylose - 75% amylopectine)[4]. L'amylopectine est un polymère ramifié alors que l'amylose est linéaire. Donc plus on aura d'amylopectine, plus la viscosité newtonienne apparente η_0 du matériau sera importante [5].

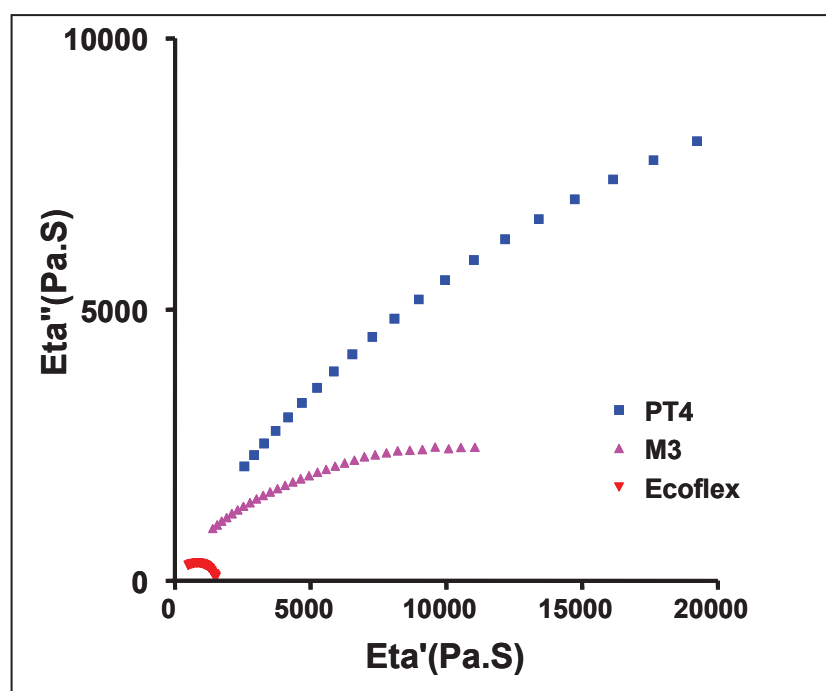


Figure V-1 : Diagrammes de Cole-Cole pour des granulés de différents échantillons à base d'amidon déstructuré, comparativement à la matrice Ecoflex®

L'augmentation du taux d'amidon dans la matrice de M3 et PT4 à M2 augmente la structuration du milieu; l'amidon a un effet renforçant qui se traduit par une augmentation de η_0 apparente, voir une distorsion du Cole-Cole : le biocomposite M2 présente un Cole-Cole linéaire (figureV-2), caractéristique d'une forte structuration.

Nous savons que le M2 contient une phase amylacée composée de farine de maïs non déstructurée. Le Cole-Cole peut être interprété comme celui d'un système renforcé, la charge amylacée joue ici un rôle de renfort en augmentant la rigidité du matériau. Elle a pour effet d'affaiblir considérablement les propriétés du matériau mécaniquement sollicité, dont la mise en œuvre par extrusion gonflage s'avère difficile. Le biocompound M2 se comporte typiquement comme un polymère chargé (renfort).

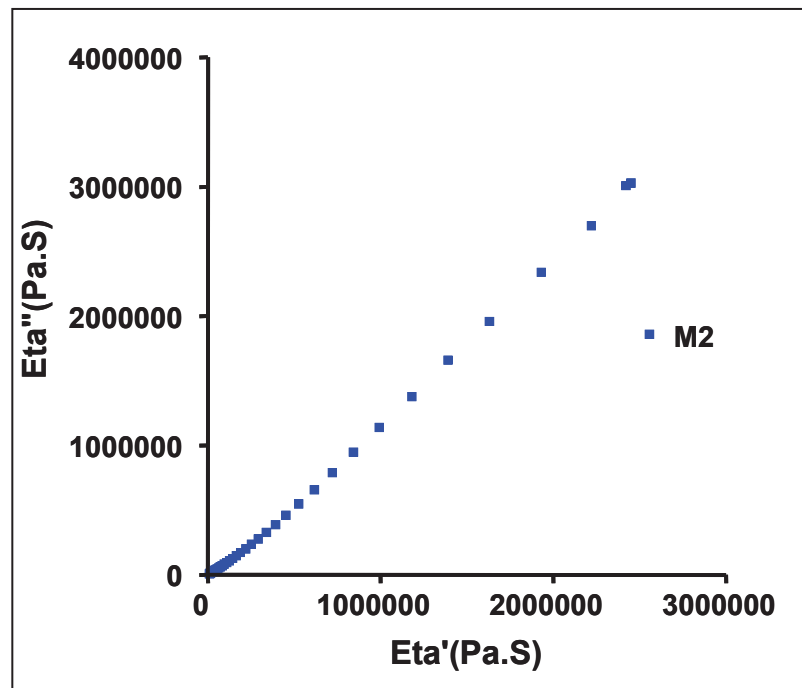


Figure V-2 : Diagramme de Cole-Cole pour des granulés de M2

Nous observons le même sens d'évolution de η_0 pour les films obtenus par pressage à partir de granulés.

V.C.2.2. Comparaison Films-Granulés

Nous avons comparé le comportement rhéologique de granulés et de films pressés à partir des granulés en condition de laboratoire (à 160°C pendant 30 sec, épaisseur autour de 70 microns) en vue d'évaluer l'impact de la mise en œuvre.

Le figure V-3 montre la représentation dans le plan complexe de Cole-Cole pour M3, on remarque une déformation de l'arc de cercle pour l'échantillon mis en œuvre.

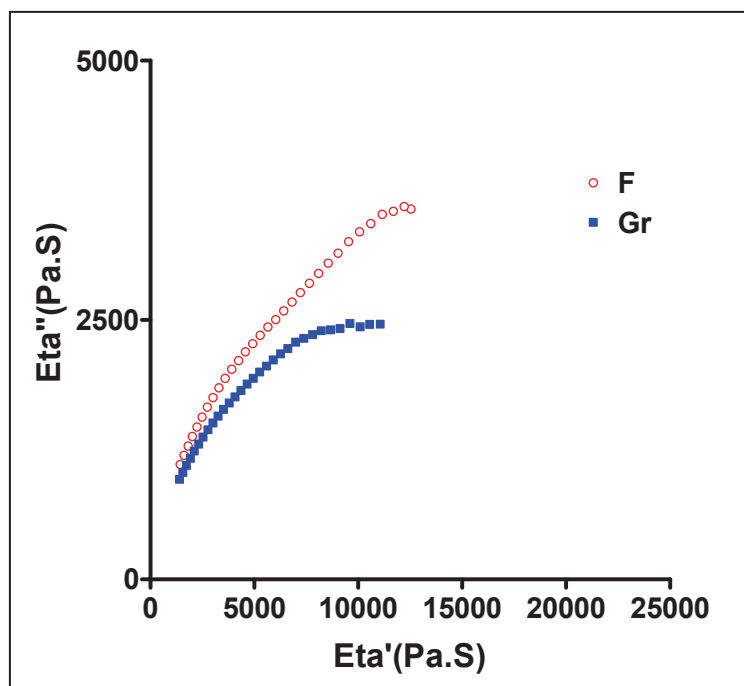


Figure V-3 : Diagramme de Cole-Cole pour les granulés et les films de M3

Un même écart entre les comportements rhéologiques des granulés et des films est observé dans le cas de PT4 (figure V-4) et M2 (figure V-5)

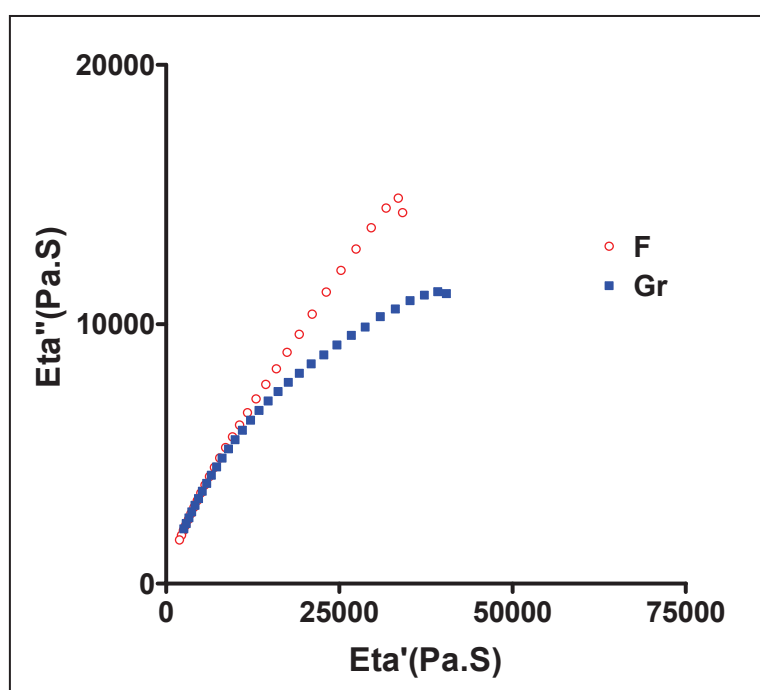


Figure V-4 : Diagramme de Cole-Cole pour les granulés et les films de PT4

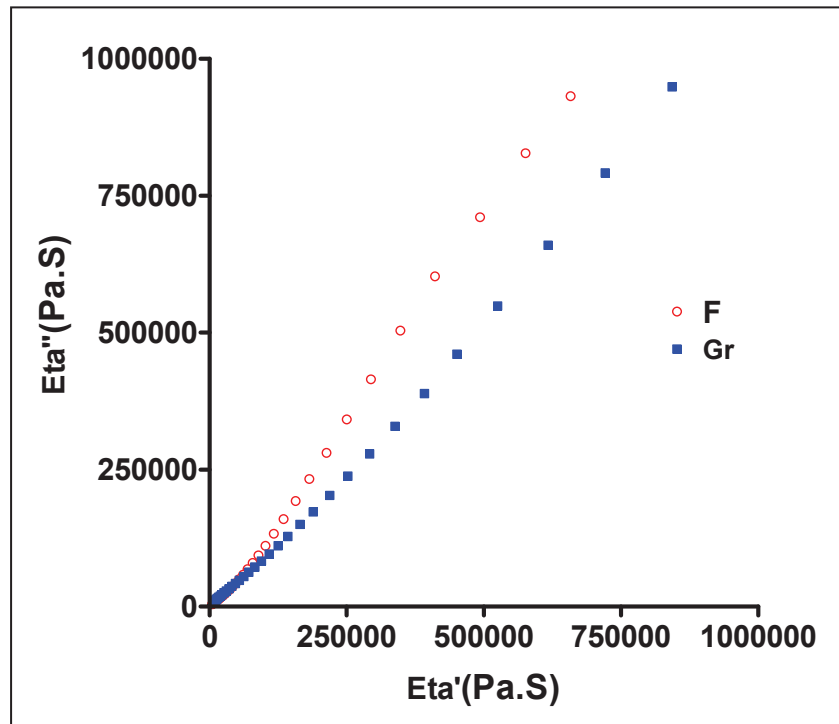


Figure V-5 : Diagramme de Cole-Cole pour les granulés et les films de M2

Dans tous les cas on observe une augmentation de la viscosité, η_0 se différencie d'une forme à l'autre, celle des films pressés au laboratoire est plus grande que celle des granulés. Cela peut s'expliquer par la perte d'une partie de plastifiant lors de pressage des granulés qui entraîne une augmentation de la viscosité [6], et peut avoir également une amélioration des interactions interphases qui entraîne une diminution de la mobilité et augmente la viscosité.

Les essais rhéologiques nous ont permis de comparer les comportements des différents échantillons, d'évaluer l'effet de l'amidon sur les propriétés du matériau et surtout de montrer l'importance de la mise en œuvre sur la structuration du mélange.

V.D. Étude de photovieillissement

Les échantillons sous le forme de film ont été vieillis à la fois en conditions d'exposition naturelle et dans une enceinte SEPAP 14-24 en conditions accélérées, à 60°C, avec $\lambda > 300\text{nm}$.

V.D.1. Photovieillissement accéléré

V.D.1.1. Evolution de la structure chimique

Le photovieillissement entraîne la formation de produits d'oxydation, augmentant la proportion de fonctions carbonylées C=O et hydroxylées dans le film [7-8]. Toutefois, compte tenu de la nature chimique du biocompound (polyester et amidon), il est difficile de suivre l'évolution chimique du matériau par IRTF. Cependant l'oxydation génère de nouvelles fonctions C=O et –OH sur l'enchaînement macromoléculaire, et modifie donc l'hydrophilie des biocomposites comme celle des matrices thermoplastiques (voir chapitre III). Des tests de mouillage après vieillissement ont donc été effectués et montrent une surface plus hydrophile après exposition UV qu'au temps initial. Ce phénomène a été par ailleurs observé sur des vernis alkydes [9].

Les valeurs de l'angle de contact sont globalement plus faibles après vieillissement (tableau V-3). Cela montre que les films vieillis sont devenus plus hydrophiles en surface, ce qui constitue a priori une situation favorable à la biodégradation.

Film	Non irradié	Après 6h d'irradiation en SEPAP
M2	~77°	~64°
M3	~100°	~67°
PT4	~108°	~95°

Tableau V-3 : Valeurs moyennes de l'angle de contact de différents échantillons avant et après irradiation

V.D.1.2. Evolution de la structure moléculaire

Pour rappel un phénomène de réticulation est observé dans le cas de la matrice Ecoflex® seule au cours du photovieillissement. La viscosité η_0 augmente au cours de l'exposition UV en raison de recombinaisons de chaînes qui conduisent à la perte de la forme en arc de cercle de la représentation de Cole-Cole (réticulation) lorsque le temps d'irradiation augmente (voir chapitre III.C).

Dans le cas du biocomposite PT4 un comportement analogue est observé. La figure V-6 montre l'évolution du diagramme de Cole-Cole en fonction de la durée d'irradiation en enceinte SEPAP 14-24. La linéarisation de la relation $\eta'(\omega)=f(\eta''(\omega))$ est observée dès les premières heures d'exposition et l'augmentation de la pente traduit la densification du réseau de réticulation induit par la photodégradation de la phase thermoplastique de type Ecoflex®.

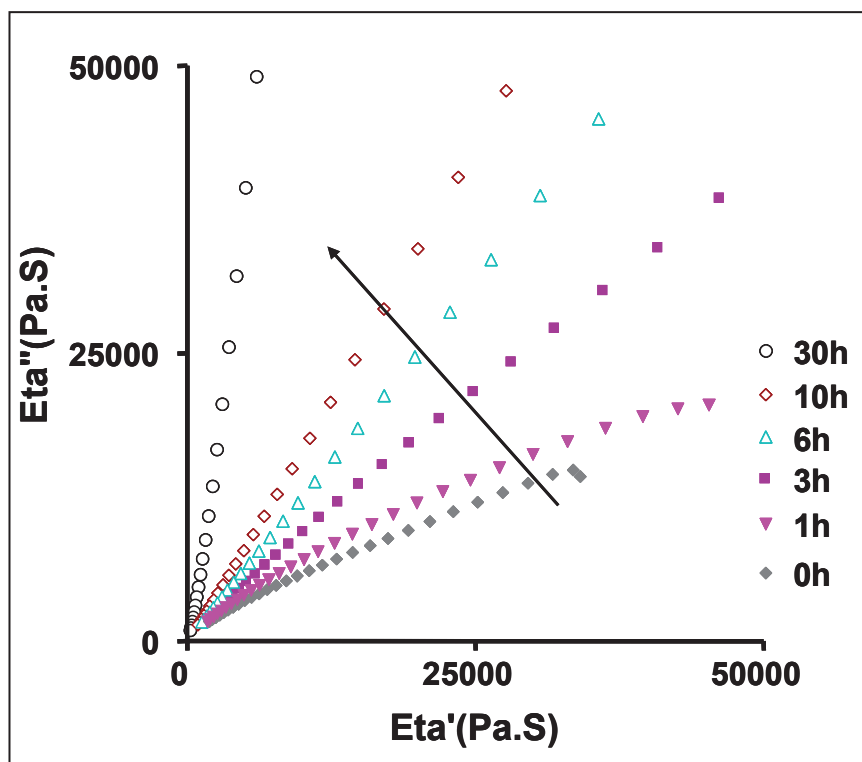


Figure V-6 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films de PT4 irradiés en enceinte SEPAP 14-24

Des observations similaires sont faites dans le cas du biocomposite M2. Dans ce cas, la phase amylacée induit un fort effet renfort et la représentation de Cole-Cole au temps zéro est caractéristique d'un système fortement structuré (linéarité du Cole-Cole). Toutefois, dès les premiers instant d'exposition, la pente de courbe $\eta'(\omega)=f(\eta''(\omega))$ augmente nettement. Voir figure V-7. Ce phénomène peut être raisonnablement attribué à la photodégradation de la phase thermoplastique, procédant par recombinaisons de chaînes/réticulation.

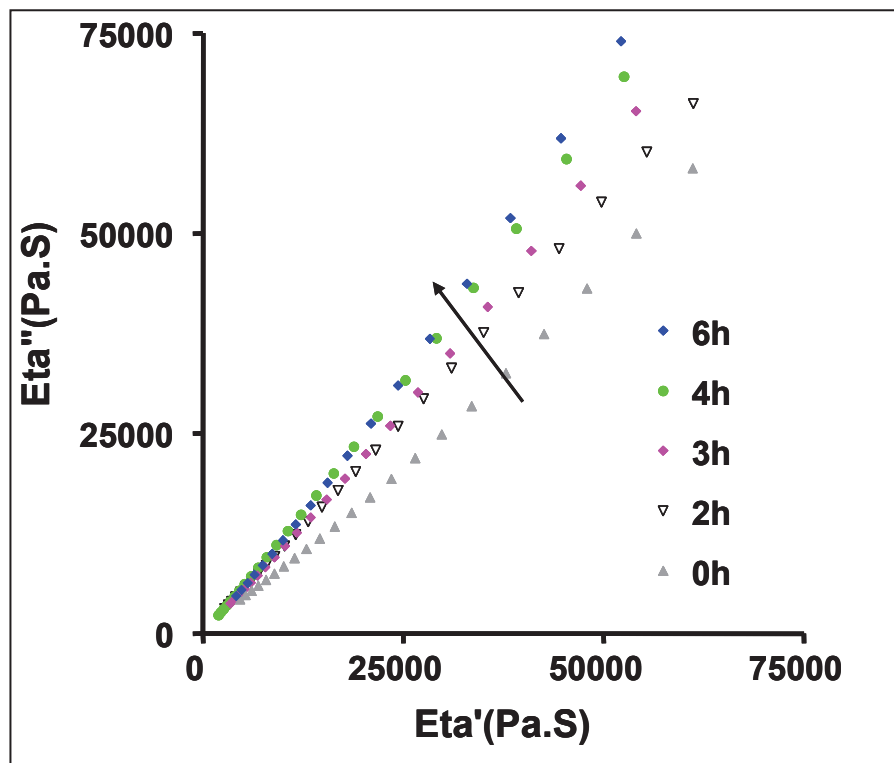


Figure V-7 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films M2 irradiés en enceinte SEPAP 14-24

Il apparaît donc que la nature de la phase amylacée (maïs pour M2 ou pomme de terre pour PT4) n'impacte pas le comportement au cours du photovieillissement du biocomposite, défini par celui de la matrice thermoplastique.

Considérons maintenant le cas du biocomposite M3 dont la phase thermoplastique comporte environ 15% de PLA. Il est utile de rappeler que nous avons identifié le phénomène de coupures de chaînes comme processus majeur lors du photovieillissement du PLA (chapitre III.B).

La figure V-8 montre l'évolution du module élastique $G'(\omega)$ en cours d'irradiation en conditions accélérées. A $t=0h$, G' est inférieur à G'' et les courbes G' et G'' en fonction de la fréquence tendent vers un plateau caoutchoutique aux hautes fréquences. Le comportement rhéologique du biocomposite M3 correspond au comportement type d'un matériau viscoélastique dans la zone d'écoulement. Au cours de l'exposition, G' devient supérieur à G'' et montre que le comportement élastique devient prépondérant.

La figure V-8 illustre la formation d'un réseau tridimensionnel, avec l'apparition d'un sous plateau dès 4h d'irradiation et un module élastique devenant indépendant de la fréquence pour 30h d'exposition UV.

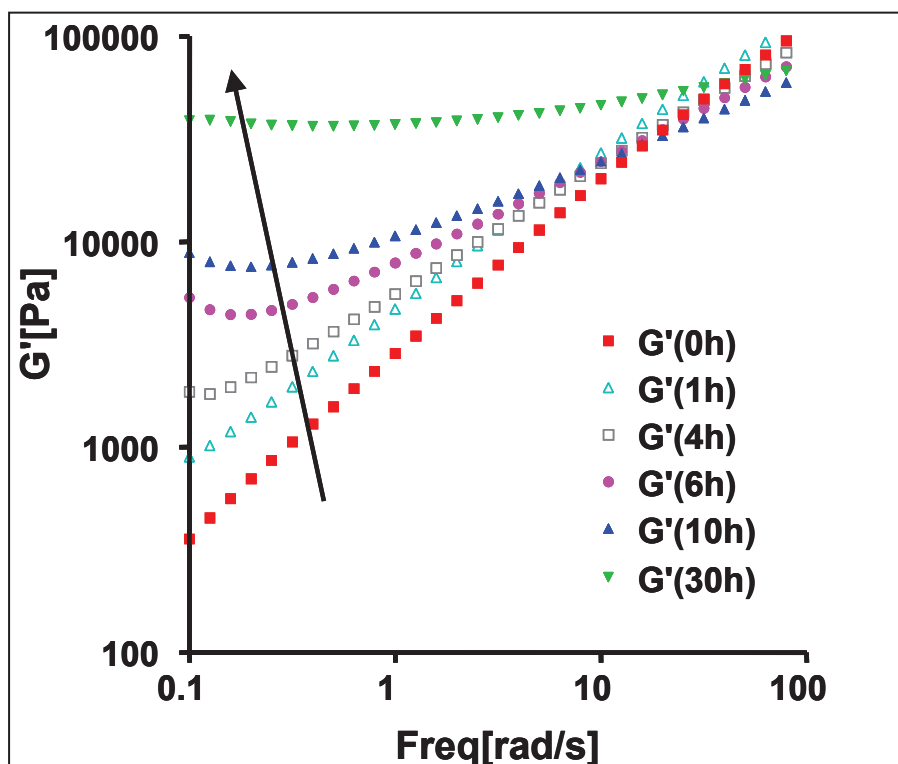
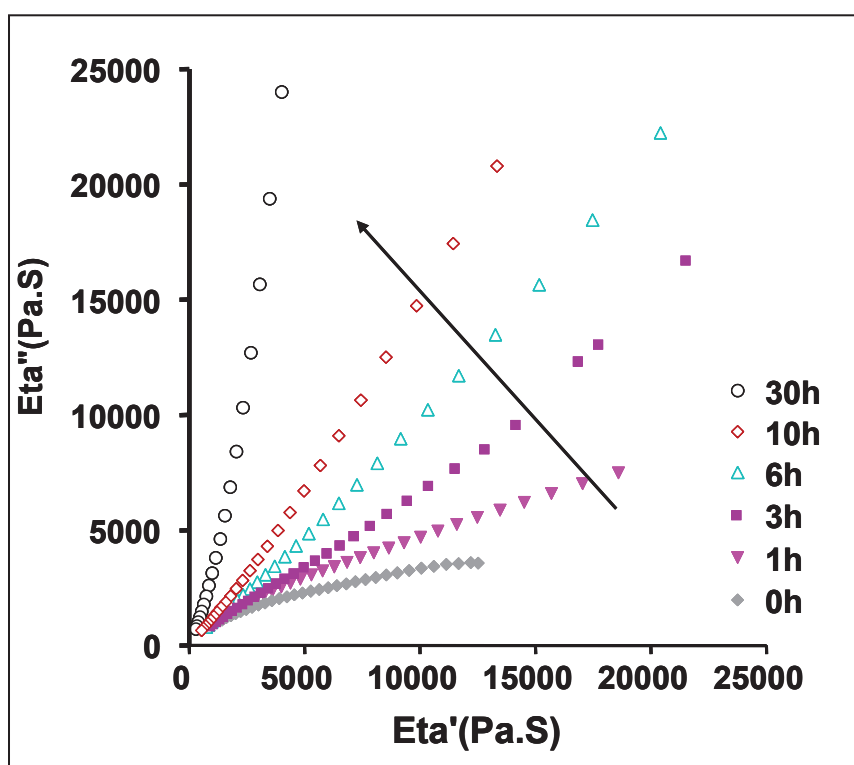


Figure V-8 : Evolution de G' avec le temps d'irradiation UV pour M3 en conditions accélérées

La représentation Cole-Cole dans le plan complexe met en évidence ce même phénomène de réticulation du système M3 en cours de photovieillissement. La figure V-9 montre une déformation de l'arc de cercle, visible dès les temps courts d'irradiation et une linéarisation du Cole-Cole pour les temps d'irradiation les plus longs. La divergence de la viscosité newtonienne vers une valeur infinie traduit la formation d'un réseau tridimensionnel de réticulation. La pente de la droite obtenue augmente en cours d'irradiation, ce qui correspond à une densification de ce réseau.



FigureV-9 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films de M3 irradiés en enceinte SEPAP 14-24

En conclusion, la présence d'une faible part de PLA ne modifie pas le comportement global du biocomposite au cours du photovieillissement : le processus prédominant demeure la réticulation de la phase thermoplastique liée à des réactions de recombinaisons de chaînes majoritaires. Le comportement sous irradiation des biocomposites considérés correspond à celui de l'Ecoflex® seul.

Il est intéressant de déterminer précisément le point de gel, temps d'exposition pour lequel le système passe du sol au gel [10]. Nous avons calculé les pentes des droites dans la zone terminale en traçant $\text{Log}(G')$ et $\text{Log}(G'')$ en fonction de $\text{Log}(\text{Fréquence})$ pour l'échantillon non irradié (temps d'exposition zéro). Au fur et à mesure de l'exposition UV ces pentes diminuent (diminution des valeurs des exposants n' et n''). Les valeurs de ces exposants sont ensuite tracées en fonction du temps d'exposition. Par la suite, le point d'intersection des deux courbes représentant l'évolution des exposants n' (lié à G') et n'' (lié à G'') correspond au point gel ($n'=n''=n$ selon Winter et Chambon) [11].

L'intersection entre les deux courbes est observée pour environ 7 heures d'irradiation dans le cas de M3 (Figure V-10). Le temps gel ainsi déterminé est à environ 5h30 d'exposition UV dans les mêmes conditions accélérées pour le PT4 (Figure V-11). Il serait cependant hâtif de conclure que le PLA, contenu dans M3, ralentisse la cinétique de réticulation de la phase thermoplastique du biocomposite. Des essais complémentaires s'avèreraient indispensables. Nous estimons que le phénomène de photodégradation se produit sur une même échelle temporelle.

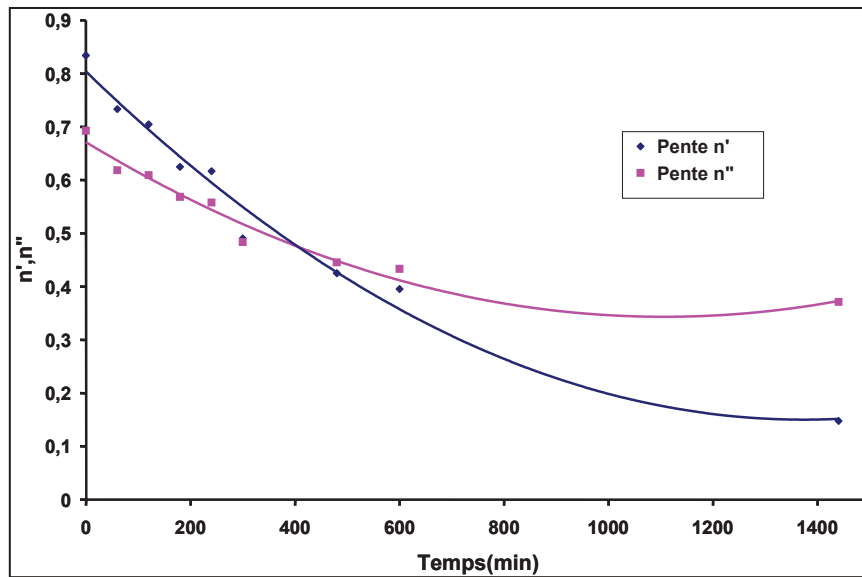


Figure V-10 : Evolution des pentes de $(G' \propto \omega^{n'})$ et $(G'' \propto \omega^{n''})$ en fonction du temps d'exposition en enceinte de vieillissement accéléré pour M3

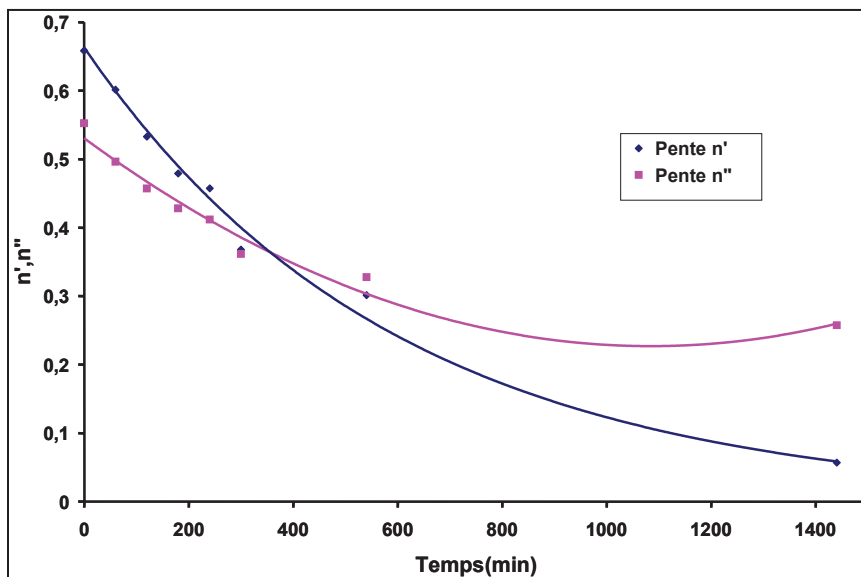


Figure V-11 : Evolution des pentes de $(G' \propto \omega^{n'})$ et $(G'' \propto \omega^{n''})$ en fonction du temps d'exposition en enceinte de vieillissement accéléré pour PT4

L'application de cette méthode est rendue difficile dans le cas de l'échantillon M2 qui manifeste un caractère fortement élastique dès l'état initial (comportement type d'un polymère chargé). Nous pouvons apprécier le point de gel par une méthode visuelle en suivant l'évolution $\text{Log}(G') = f(\text{Log}(\omega))$ par rapport à $\text{Log}(G'') = f(\text{Log}(\omega))$ sur différents temps d'exposition, avec le vieillissement les deux courbes se rapprochent l'une de l'autre et deviennent parallèles. Lorsque le point de gel est dépassé, G' est alors au-dessus de G'' . M2 atteint le point de gel plus rapidement que les échantillons précédents (autour de 2h30).

Ce phénomène serait alors imputable à la nature même de la phase amylacée (farine de céréales). Il est utile également de noter que cet échantillon comporte un taux de glycérol 3 fois supérieur aux autres biocompounds. La superposition d'un phénomène de déplastification (voir IV.G) peut aussi accélérer de façon apparente le processus de réticulation. Un suivi de l'évolution du taux de plastifiant en cours de photovieillissement s'avère nécessaire à ce stade pour conclure.

V.D.2. Photovieillissement en conditions naturelles

Les mêmes matériaux ont été exposés à l'extérieur en conditions naturelles à partir de Mai 2008 et pendant la période estivale pour 5 temps d'exposition (4jours, 6 jours, 10 jours, 17 jours, 28jours).

Le vieillissement naturel de l'Ecoflex® montrait une distorsion de la forme en arc de cercle de la représentation de Cole-Cole jusqu'à la perte de cette forme, l'obtention d'une droite traduisant l'augmentation de la viscosité newtonienne vers une valeur infinie suivie d'une augmentation importante de la pente de la droite obtenue. Cela exprime la prédominance des recombinaisons de chaînes au cours du vieillissement conduisant à la réticulation du matériau (figure V-12).

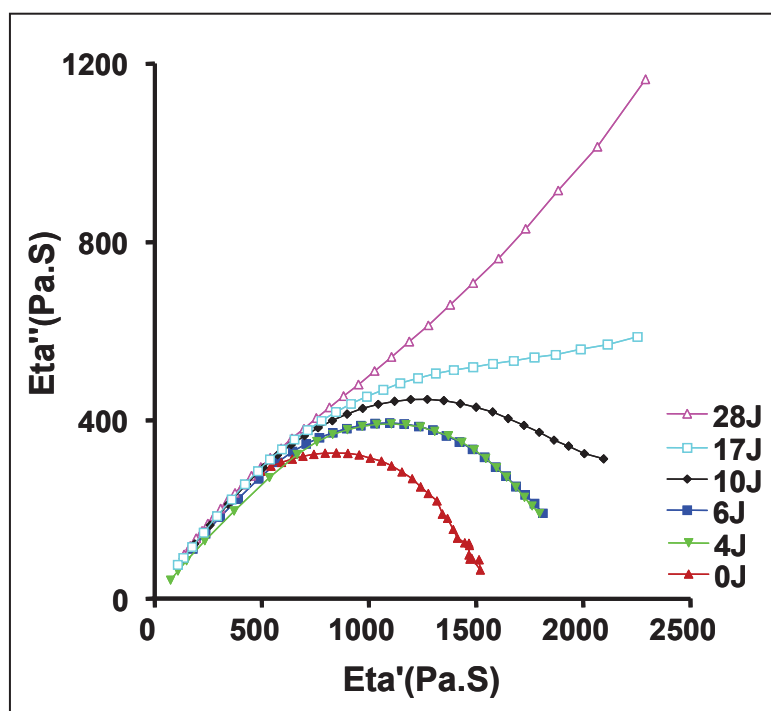


Figure V-12 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films d'Ecoflex® vieillis en extérieur

Le photovieillissement des biocomposites en conditions naturelles apparaît plus complexe. Les figures V-13 à V-15 montrent l'évolution de la représentation de Cole-Cole des différents systèmes étudiés.

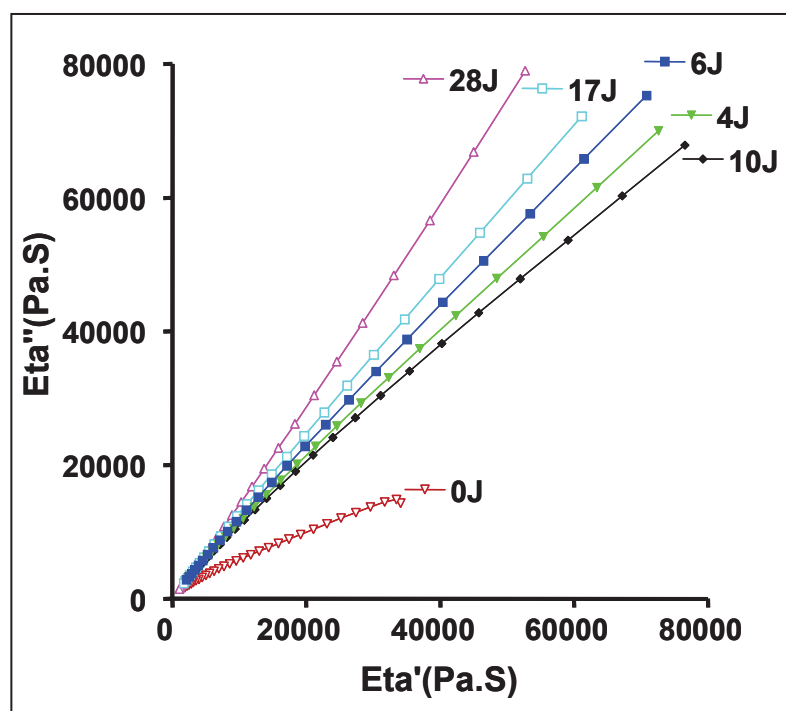


Figure V-13 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films de PT4 vieillis en extérieur

Comme dans le cas du photovieillissement en enceinte SEPAP 14-24, l'évolution du diagramme de Cole-Cole du PT4 indique un processus de recombinaisons de chaînes durant les premiers jours d'exposition (6 jours). Une chute importante de la pente pour 10 jours d'exposition tend à exprimer la superposition d'un autre phénomène lié à la compétition forte de coupures de chaînes. Cependant, il semble que le mécanisme de recombinaisons/réticulation redevienne prédominant pour les durées les plus longues d'exposition (17 et 28 jours).

De la même façon, la représentation de Cole-Cole pour le biocomposite M3 sur la figure V-14 met en évidence une forte compétition entre coupures et recombinaisons pour les durées les plus courtes d'exposition climatique (4 à 10 jours). Au-delà, le processus de réticulation apparaît comme clairement dominant pour toute la durée de l'exposition (jusqu'à 28 jours).

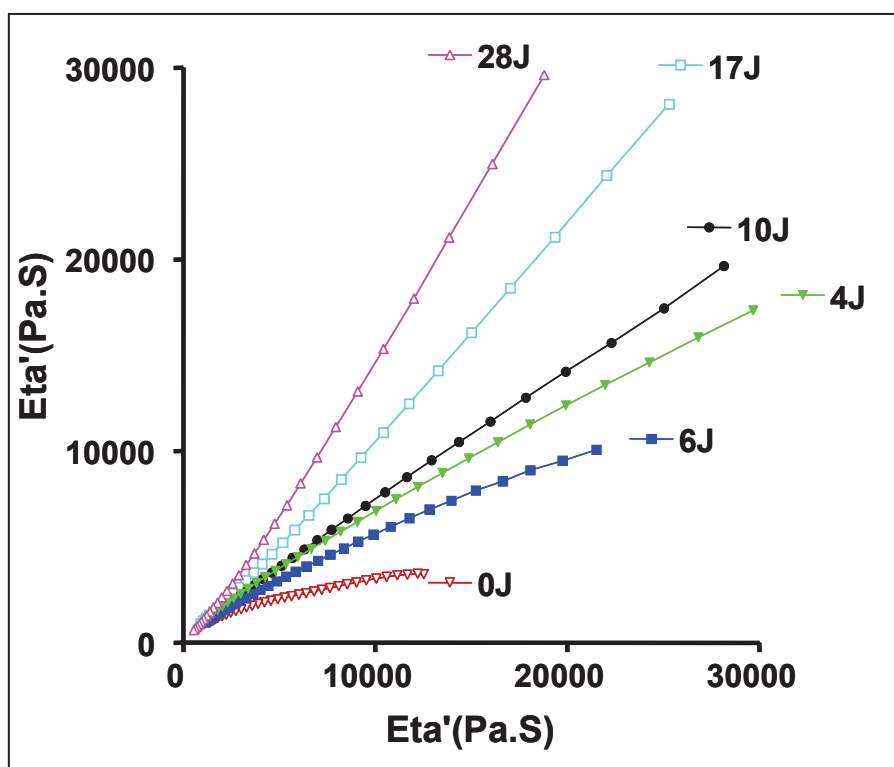


Figure V-14 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films de M3 vieillissant en extérieur

En revanche, nous avons vu que M2 se comporte comme un polymère chargé à l'état initial, la représentation de Cole-Cole reflétant la forte structuration du milieu. Il est alors plus difficile d'apprécier les évolutions en cours de photovieillissement. La

valeur de la pente $\eta'(\omega)=f(\eta''(\omega))$ évolue de façon relativement faible avec le temps d'exposition jusqu'à 17 jours. Après 28 jours, elle évolue vers les valeurs plus grandes de façon remarquable en montrant un mécanisme de vieillissement par réticulation pendant toute la durée de l'exposition climatique.

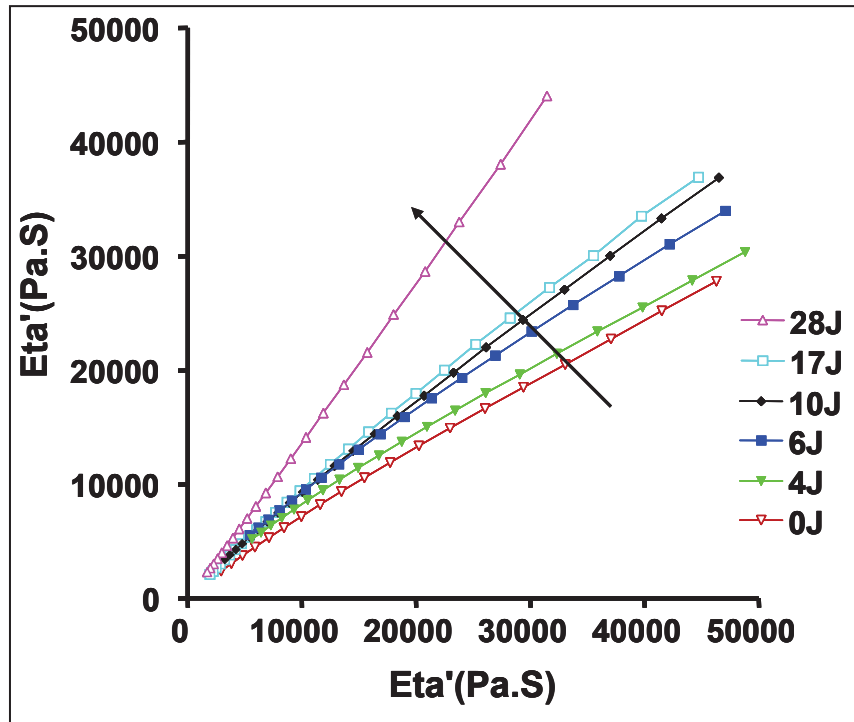


Figure V-15 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films de M2 vieillis en extérieur

Si globalement, le mécanisme prédominant pour les temps d'exposition les plus longs est le même qu'en conditions accélérées (recombinaisons/réticulation), le photovieillissement des biocomposites en conditions naturelles apparaît plus complexe et met en évidence une compétition forte entre différents processus. Surtout, la présence d'humidité est susceptible de conférer un impact plus important à la phase amylacée. La littérature rapporte que des coupures des chaînes peuvent se produire par la rupture de la liaison glucosidique : les molécules d'amylose se raccourcissent et les molécules d'amylopectine tendent vers une forme plus linéaire. L'oxygène favorise les coupures de chaînes latérales de l'amylopectine augmentant le caractère linéaire des chaînes polyosidiques [12,13]. Il est alors plus difficile d'exploiter ces résultats et d'attribuer un mécanisme d'évolution à la phase thermoplastique seule.

V.E. CONCLUSION

Après caractérisation des différents échantillons, nous avons suivi leur comportement sous irradiation en conditions accélérées en enceinte type SEPAP 14-24 et sous exposition UV en conditions naturelles. Nous nous sommes attachés à l'évolution du comportement rhéologique dans la zone terminale, comme le reflet de l'évolution de la structure moléculaire.

Il est important de souligner que l'introduction d'une phase amylacée dans la matrice thermoplastique Ecoflex® conduit à un effet de renfort notable du système qui se traduit par une augmentation forte de la rigidité du matériau dans le cas d'amidon non déstructuré (M2). Les propriétés rhéologiques varient significativement selon le type et la quantité d'amidon utilisé (amidon de pomme de terre déstructuré pour PT4, amidon de maïs déstructuré pour M3). Leur capacité à la mise en œuvre par extrusion gonflage pour l'obtention de films de paillage agricole en dépend fortement. La comparaison des propriétés viscoélastiques de films et de granulés met en évidence l'impact de la transformation : perte possible d'une partie de plastifiant et/ou évolution de la structuration du milieu, voire recombinaisons de chaînes au cours de la mise en œuvre en conditions industrielles.

Nous avons montré que les réactions induites par le photovieillissement au sein de la matrice thermoplastique type Ecoflex® interviennent selon un mécanisme de recombinaisons de chaînes. La photodégradation des composites vérifie les mêmes mécanismes en conditions accélérées à sec. Dans nos conditions expérimentales, aucun effet de la phase amylacée n'est détecté et la présence de PLA impacte peu le processus, si ce n'est peut être sur sa cinétique (augmentation du temps de gel). Considérant la composition de chaque échantillon et l'évolution de la viscosité newtonienne apparente, nous pouvons dire que l'augmentation de η_0 est essentiellement due à l'Ecoflex®, dont la structure moléculaire évolue par recombinaisons/réticulation.

Les mécanismes de vieillissement observés en conditions naturelles pour les différents échantillons sont plus complexes. Il semblerait que plusieurs phénomènes se superposent dont des coupures de chaînes (diminution de la viscosité et des

modules) et des recombinaisons (effets inverses). La cinétique de dégradation apparaît non continue. La présence de la phase amylacée, très sensible à l'humidité, les effets de lessivage du plastifiant, l'effet érodant du vent... sont autant de paramètres de nature à impacter fortement le comportement global mesuré.

Il conviendrait à ce stade de réaliser en parallèle un suivi du taux de plastifiant afin de distinguer les différents processus conduisant à une évolution du comportement rhéologique (déplastification, dégradation de la phase thermoplastique, vieillissement de la phase amylacée). Ce dernier point exigerait une étude en soi à l'instar de celle menée au chap. III pour la matrice thermoplastique.

V.F. Références bibliographiques

- (1) Chiellini, E.; Chiellini, F. ; Cinelli, P.; Ilieva, V. I. *Biodegradable polymers and plastics*. New-York, USA: Kluwer Academic/Plenum Publishers **2003**, 185-220.
- (2) Avérous, L.; Fringant, C. *Polymer Engineering & Science* **2001**, 41, 727-734.
- (3) Mani, R.; Bhattacharya, M. *European Polymer Journal* **2001**, 37, 515-526.
- (4) Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S. *International Journal of Biological Macromolecules* **1998**, 23, 85-112.
- (5) Massau, C.; Bodson, B.; Lenartz, J.; Sindic, M.; Sinnaeve, G.; Dardenne, P.; Falisse, A.; Deroanne, C. *Livre Blanc* **2006**.
- (6) Kuutti, L.; Peltonen, J.; Myllärinen, P.; Teleman, O.; Forssell, P. *Carbohydrate Polymers* **1998**, 37, 7-12.
- (7) Verdu, J. *Vieillissement des plastiques* ; AFNOR Techniques **1984**, 12-13.
- (8) Verdu, J. *Vieillissement des plastiques* ; AFNOR Techniques **1984**, 316-317.
- (9) Ploeger, R.; Musso, S.; Chiantore, O. *Progress in Organic Coatings* **2009**, 65, 77-83.
- (10) Commereuc, S.; Bonhomme, S.; Verney, V.; Lacoste, J. *Polymer* **2000**, 41, 917-923.
- (11) Chambon, F.; Winter, H. H. *Polymer Bulletin* **1985**, 13, 499-503.
- (12) Vatanasuchart, N.; Naivikul, O.; Charoenrein, S.; Sriroth, K. *Carbohydrate Polymers* **2005**, 61, 80-87.
- (13) Merlin, A.; Fouassier, J.-P. *Die Makromolekulare Chemie* **1981**, 182, 3053-3068.

Conclusion Générale

Sur la base du constat que les matériaux biodégradables sont, pour certaines applications, exposés au vieillissement climatique en raison de leur utilisation en extérieur, il apparaît nécessaire d'évaluer la durabilité globale bio- mais aussi photodégradation de ces matériaux respectueux de l'environnement. Ainsi avons-nous engagé une étude spécifique de la photodurabilité de différents bioplastiques et biocomposites.

En premier lieu, nous avons évalué l'évolution de la structure moléculaire au cours du photovieillissement (en conditions accélérées et naturelles) de matrices polymères de type polyesters selon une méthodologie développée au laboratoire et basée sur des mesures rhéologiques à l'état fondu. Coupures de chaînes et recombinaisons conduisent à une modification importante et aisément détectable des paramètres moléculaires (masses moléculaires moyennes, distribution des masses..). Les deux principales matrices polyesters biodégradables commerciales (PLA, PBAT) ont montré des mécanismes différents sous exposition UV. Alors que les coupures de chaînes macromoléculaires constituent le phénomène prédominant pour la photodégradation du PLA (polyester aliphatique), le mécanisme majoritaire de photooxydation repose sur des recombinaisons de chaînes pour le copolyester aliphatique-aromatique (Ecoflex®, PBAT) qui conduisent rapidement à la formation d'un réseau tridimensionnel de réticulation. Ces résultats sont similaires en photovieillissement en conditions naturelles, pour les deux matrices. Une comparaison des comportements entre l'Ecoflex® et d'autre copolyesters aliphatiques-aromatiques de structure chimique similaire ((4-12)/PBT-30/70 et Enpol G8060®) ne met pas en évidence de différence notable.

Au regard de ces premiers résultats, nous avons mené une étude visant à établir les relations structure/photodurabilité. Un ensemble de (co)polyesters comportant des unités aliphatiques, cycliques et/ou aromatiques synthétisés en laboratoire a été sélectionné.

Notre étude a montré que, à l'instar du PLA, les polyesters linéaires aliphatiques se dégradent principalement par coupures des chaînes macromoléculaires. Dans tous les cas, le processus de photodégradation relève d'une compétition forte entre coupures et recombinaisons de chaînes. Toutefois, selon la structure chimique, l'un des processus est prédominant et définit le comportement global du matériau. Ainsi, l'introduction de noyaux aromatiques dans l'enchaînement macromoléculaire modifie

profondément le comportement sous irradiation et la structure moléculaire évolue rapidement vers un réseau tridimensionnel de réticulation. La stéréochimie joue un rôle important sur les propriétés finales d'usage de copolyesters cycliques et impacte notablement la cinétique de dégradation.

Les essais de biodégradation, menés dans le cadre de ces travaux, ont été réalisés sur des temps tests courts en raison du temps imparti et de la disponibilité des équipements (effectués dans le cadre d'une collaboration avec une TPE régionale). Ils n'ont pas offert une discrimination fine des différentes matrices. Toutefois, nous avons montré que si les (co)polyesters aliphatiques étaient clairement biodégradables, l'introduction de noyaux aromatiques impactait fortement sur la biodégradation. A ce stade, la question se pose des conséquences du photovieillissement en cours d'usage sur la biodégradabilité, toujours évaluée à l'état initial. Alors que les coupures de chaînes apparaissent *a priori* favorables à la biodégradation, la rigidification du matériau liée à un processus de réticulation pose question. Nous savons que la photodégradation induit la formation de sous-produits carbonylés et hydroxylés et nous avons montré qu'ils conduisent à l'augmentation du caractère hydrophile du copolyester. Ce point est considéré comme favorable à la biodégradation et l'hypothèse a été vérifiée dans le cas de l'Ecoflex®. Ce postulat exigerait d'être approfondi en révisant le test de biodégradation (exposition sur 100 jours), ce qui constitue le développement futur de ces travaux en vue d'élucider l'inter-relation photo-/bio- dégradation.

Il est à noter que ces matrices bioplastiques ne possèdent généralement pas les propriétés mécaniques suffisantes au regard des applications visées. Ceci explique le développement de biocomposites. La complexité de ces systèmes a exigé de mettre au point une méthodologie permettant de déterminer la composition d'un biocomposite et d'en suivre les modifications en cours de vieillissement en même temps que l'évolution de la structuration de ces matériaux.

Nous avons donc développé une méthodologie basée sur des méthodes complémentaires d'extraction/solubilisation sélectives, associées à des techniques analytiques d'identification (HPLC, polarimétrie, DSC), conduisant à une détermination complète de la composition de biocomposites constitués d'une matrice

thermoplastique et d'une charge amylacée plastifiée. Par cette méthode, nous pouvons séparer, quantifier et caractériser la phase thermoplastique d'une part et la phase amylacée d'autre part, après extraction sélective du plastifiant. Plus original, nous avons mis au point une méthode par analyse ATG, offrant une détermination directe de la composition d'un biocomposite en une seule étape. Il est important de souligner que cette dernière inclut une détermination fine de la nature et composition de la phase thermoplastique, difficile par le protocole précédent.

Au cours du vieillissement chaque constituant d'un biocomposite est susceptible d'évoluer. Il apparaît primordial de disposer d'un moyen de suivi de l'évolution de la formulation sous irradiation UV. Les méthodologies développées ci-dessus ont été validées sur des systèmes photovieillis.

Finalement, une étude de la photodégradabilité de biocomposites destinés à l'usage agricole (films de paillage) a été effectuée afin d'apporter des éléments de compréhension sur leur comportement sous l'effet de la lumière. Ces films de paillage sont composés d'un mélange phase thermoplastique copolyester/phase amylacée plastifiée. Cette dernière peut être constituée de farine de céréales ou d'amidon, issus du maïs ou de la pomme de terre, et peut avoir subi différents traitements (déstructuration ou non). Dans tous les cas l'introduction de la phase amylacée dans la matrice thermoplastique apporte un effet renfort notable, surtout dans le cas de l'amidon non déstructuré qui se comporte comme une charge dans la matrice et augmente très fortement la rigidité du matériau.

En ce qui concerne le photovieillissement des différents films de paillage, nous avons remarqué que la concentration en plastifiant (glycérol) diminue nettement dès les premiers instants d'exposition UV. Par ailleurs, d'une façon générale, les taux d'insolubles augmentent de façon significative de 25% jusqu'à 75% après 50 heures de photovieillissement accéléré, traduisant les réactions de recombinaison de chaînes (qui conduisent à l'obtention d'un réseau tridimensionnel de réticulation), rendant la phase thermoplastique insoluble dans le chloroforme. La combinaison de ces deux phénomènes conduit à une forte rigidification du matériau en cours de photovieillissement. La question de l'inter-relation photo-/bio-dégradation se repose alors avec acuité.

Il est cependant nécessaire de souligner qu'en conditions accélérées, le comportement global des matériaux peut être attribué à un processus de recombinaisons conduisant à l'augmentation de la viscosité newtonienne/réticulation, correspondant à celui de la matrice thermoplastique majoritaire (Ecoflex®). En revanche, le mécanisme de vieillissement en conditions naturelles apparaît plus complexe. Une compétition entre coupures et recombinaisons des chaînes est observée, pour les temps longs d'exposition, les recombinaisons l'emportent et conduisent également à la réticulation. Nous savons que l'influence de l'humidité, les effets de lessivage du plastifiant, l'effet érodant du vent... est important sur la dégradation de ces biocomposites biodégradables et le mécanisme de dégradation peut être différent en conditions naturelles par rapport aux conditions accélérées.

L'interprétation du comportement sous irradiation est donc rendue difficile par la superposition des phénomènes et seul un comportement global est explicité. Nous avons limité notre étude préalable à l'analyse de la phototransformation de la matrice thermoplastique. Il conviendrait aujourd'hui de consacrer une étude à l'évolution de la phase amylacée sous irradiation. Cependant, l'interaction entre ces deux phases et la structuration des biocomposites doit également être prise en compte. Idéalement, il s'agirait de déformuler complètement (séparer) les constituants de ces biocomposites pour différents temps d'exposition en conditions accélérées et en vieillissement naturel, afin de déterminer le comportement spécifique de chacune des phases au sein d'un biocompound. Ceci est rendu possible grâce à la méthodologie que nous avons développée et il faut souligner que ce travail sera riche en information.

Liste des Figures et des Tableaux

Liste des Figures

- Figure I-1 : Mécanisme de biodégradation : deux phases essentielles
- Figure I-2 : Structure du copolymère aliphatique aromatique l'Ecoflex® (PBAT)
- Figure I-3 : Le cycle de vie pour les polymères polylactide adaptée de Hartmann
- Figure I-4 : Structure de L et D-acide lactique.
- Figure I-5 : Synthèse d'acide lactique à partir d'amidon d'après Vink et al.
- Figure I-6 : Photodégradation du PLA via un mécanisme de Norrish II
- Figure I- 7 : Structure de l'amylose
- Figure I-8 : Structure de l'amylopectine
- Figure I-9 : représentation de la Structure d'un granule d'amidon d'après Jenkins et Donald
- Figure I-10 : Transformation par extrusion d'amidon natif en amidon plastifié
- Figure II-1 : Structure de l'homopolymère aliphatique (4-12)
- Figure II-2 : Structure de l'homopolymère cyclique (PBCHD)
- Figure II-3 : Structure du copolymère Cyclique ((4-12)/PBCHD-30/70)
- Figure II-4 : Structure du copolymère aliphatique-aromatique ((4-12)/PBT-30/70)
- Figure II-5 : Distribution spectrale d'une lampe à vapeur de mercure
- Figure II-6 : Représentation schématique de l'appareil DSC
- Figure II-7 : Courbe type obtenue par DSC : T_g - température de transition vitreuse, T_c - température de cristallisation, T_m - température de fusion
- Figure II-8 : modules G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire
- Figure II-9: schéma des plateaux du rhéomètre
- Figure II-10 : Représentation de Cole-Cole
- Figure II-11: Description de l'appareil goniomètre
- Figure II-12 : Spectres RPE caractéristiques des radicaux nitroxyde. (a)= correspond au spectre typique d'un radical mobile dans un milieu liquide (faible viscosité), (b)= correspond au spectre d'un radical immobilisé dans une structure solide (forte viscosité)
- Figure II-13 : Spectre RPE de film PLA non irradié, mesuré à température ambiante
- Figure III-1-a : Diagrammes de Cole-Cole pour des films de PLA irradiés en enceinte SEPAP 14 -24. Mesures réalisées à 175 °C

Figure III-1-b : Module élastique en fonction de la fréquence pour des films de PLA non irradié (♦) et PLA irradié 50h (■) en SEPAP 14-24. Mesures réalisées à 175 °C

Figure III-2 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films de PLA vieillis en extérieur (Octobre 2010). Mesures réalisées à 175 °C

Figure III-3 : Spectres RPE mesurés à température ambiante, générés après irradiation UV de films PLA contenant la sonde paramagnétique. (a) après 2 heures d'irradiation (b) après 6 heures d'irradiation (c) après 20 heures d'irradiation

Figure III-4 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films d'Ecoflex® irradiés en enceinte SEPAP 14 -24. Mesure à 160°C

Figure III-5 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films d'Ecoflex® vieillis en extérieur. Mesure à 160°C

Figure III-6 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films d'Ecoflex® vieillis à long terme en extérieur. Mesure à 160°C

Figure III-7 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films (4-12)/PBT-30/70 irradiés en enceinte SEPAP 14-24. Mesures réalisées à 205°C

Figure III-8 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films (4-12)/PBT-30/70 vieillis à long terme en extérieur. Mesures réalisées à 205°C

Figure III-9 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films Enpol G8060® irradiés en enceinte SEPAP 14-24. Mesure à 140°C

Figure IV-1 : Chromatogrammes HPLC pour les solutions d'étalon de glycérol dans l'eau (2g/L, 4g/L et 6g/L). Temps de rétention du glycérol = 5,3 min

Figure IV-2 : Surface de pic de la solution étalon glycérol en fonction de la concentration

Figure IV-3 : Thermogramme DSC obtenu pour l'échantillon D

Figure IV-4 : Thermogramme ATG, perte de masse en fonction de la température pour l'Ecovio®

Figure IV-5 : Thermogramme ATG, perte de masse en fonction de la température pour l'échantillon F

Figure IV-6 : Thermogramme ATG, perte de masse en fonction de la température pour l'échantillon A

Figure V-1 : Diagrammes de Cole-Cole pour des granulés de différents échantillons

Figure V-2 : Diagramme de Cole-Cole pour des granulés de M2

Figure V-3 : Diagramme de Cole-Cole pour les granulés et les films de M3

Figure V-4 : Diagramme de Cole-Cole pour les granulés et les films de PT4

Figure V-5 : Diagramme de Cole-Cole pour les granulés et les films de M2

Figure V-6 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films de PT4 irradiés en enceinte SEPAP 14-24

Figure V-7 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films M2 irradiés en enceinte SEPAP 14-24

Figure V-8 : Evolution de G' avec le temps d'irradiation UV pour M3 en conditions accélérées. Les propriétés viscoélastiques ont été mesurées à 160°C

Figure V-9 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films de M3 irradiés en enceinte SEPAP 14-24

Figure V-10 : Evolution des pentes de ($G' \propto \omega^{n'}$) et ($G'' \propto \omega^{n''}$) en fonction du temps d'exposition en enceinte de vieillissement accéléré pour M3

Figure V-11 : Evolution des pentes de ($G' \propto \omega^{n'}$) et ($G'' \propto \omega^{n''}$) en fonction du temps d'exposition en enceinte de vieillissement accéléré pour PT4

Figure V-12 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films d'Ecoflex® vieillis en extérieur

Figure V-13 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films de PT4 vieillis en extérieur

Figure V-14 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films de M3 vieillis en extérieur

Figure V-15 : Diagrammes de Cole-Cole pour des films de M2 vieillis en extérieur

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Evolution de la capacité de production des polymères biodégradables (en tonnes)

Tableau I-2 : Concentration maximum en métaux lourds selon la norme EN13432

Tableau I-3 : Propriétés mécaniques de l'Ecoflex®. Comparaison entre un film d'Ecoflex® F et du PEBD (épaisseur 50 μm)

Tableau I-4 : Caractéristiques physiques et mécaniques du PLA NatureWorks

Tableau I-5 : Caractéristiques mécaniques d'un film soufflé de 50 μm d'Ecovio®

Tableau I-6 : Propriétés mécaniques des mélanges TPS/PLA

Tableau I-7 : Propriétés mécaniques des mélanges TPS/Ecoflex®

Tableau II-1 : Valeurs des températures de transition (T_g et T_f) pour les différentes matrices étudiées

Tableau II-2 : l'irradiation global et la température min/max annuelle à Clermont-Ferrand

Tableau III-1 : Valeurs moyennes de l'angle de contact de l'eau mesuré sur des films d'Ecoflex® vieillis en conditions accélérées

Tableau III-2 : Valeurs moyennes de l'angle de contact au cours de photovieillissement de (4-12)/PBT-30/70 en conditions accélérées

Tableau IV-1 : Quantification massique des constituants des films phase thermoplastique/ phase amyliacée par extractions sélectives

Tableau IV-2 : Pourcentage massique de glycérol dans les différents écomatériaux considérés

Tableau IV-3 : Valeurs des températures de transition (T_g et T_f) pour les différentes matrices étudiées obtenues par DSC

Tableau IV-4 : Valeurs de T_g et T_f obtenues à partir des thermogrammes DSC pour les différents échantillons étudiés

Tableau IV-5 : Valeurs du pouvoir rotatoire mesuré à 25°C pour des solutions de phases thermoplastiques dans CHCl_3

Tableau IV-6 : Quantification des constituants des films biocomposites après extraction du plastifiant (glycérol) par analyse ATG

Tableau IV-7 : Comparaison des résultats entre la méthode d'extraction sélective et l'analyse ATG

Tableau IV-8 : Taux de glycérol et taux d'insoluble pour l'échantillon E en cours de photovieillissement en conditions accélérées (SEPAP 14-24)

Tableau V-1 : Pourcentage massique de glycérol dans M2, M3, PT4 déterminé par HPLC selon méthodologie développée en IV.C.1

Tableau V-2 : Quantification massique des constituants des films biocomposites considérés

Tableau V-3 : Valeurs moyennes de l'angle de contact de différents échantillons avant et après irradiation

